

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 3 DÉCEMBRE 1948.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI VILLAT.

---

## RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **GASTON JULIA** est élu Vice-Président pour l'année 1949, par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. **ÉMILE BOREL** et **GABRIEL BERTRAND**, par l'unanimité des suffrages, sont réélus Membres des Commissions administratives.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur la concentration relative des étoiles doubles dans le plan de la Voie Lactée.* Note de M. **JEAN BOSLER**.

La fréquence relative des étoiles doubles dans la Voie Lactée a été depuis longtemps notée<sup>(1)</sup>. Ainsi, l'on peut dire qu'en allant jusqu'à la magnitude limite du B. D., le voisinage du pôle de la Galaxie montre un couple de moins de 5" de séparation sur 53 étoiles, alors que celui de l'équateur galactique en révèle un sur 37. Des constatations analogues ont été faites depuis à bien des reprises<sup>(2)</sup>.

Ces statistiques ont donné lieu à une foule de conjectures. On pouvait les croire liées au processus même de la formation des étoiles doubles. Mais il n'y a sans doute là qu'une apparence due à l'imperfection de nos moyens d'observation.

Il existe, en effet, dans le plan de la Voie Lactée, de la matière absorbante<sup>(3)</sup>, comme aussi chez presque toutes les nébuleuses extra-galactiques analogues à la nôtre. Cette matière offre deux aspects : 1° un milieu absorbant, partout répandu dans l'équateur galactique, quoique vraisemblablement plus dense au

---

(1) R. JONCKHEERE, *Memoirs of the Royal Astronomical Society*, Londres, 1917, p. 21.

(2) R. C. AITKEN, *The binary stars*, New-York, 1918, D. C. Mc Murtrie, p. 258.

(3) H. MINEUR, *L'espace interstellaire*, Paris, 1947, passim.



centre du système et susceptible d'accroître les magnitudes stellaires d'environ  $0^m,7$  par 1000 parsecs parcourus; 2° des masses nébuleuses obscures, très vastes, çà et là disséminées, — les « coal sacks » ou « nébuleuses noires » de E.-E. Barnard —. Ces nuages, éloignés de nous de 100, 200 parsecs ou davantage, peuvent affaiblir l'éclat des étoiles de plusieurs magnitudes.

Or cette absorption fait que, dans le plan de la Voie Lactée, les étoiles d'une certaine magnitude apparente sont *réellement* plus brillantes qu'elles ne le seraient, toutes choses égales, hors de ce plan. Elles sont donc en moyenne plus près de nous et nous avons davantage de chances de les voir doubles. La table connue <sup>(4)</sup> des parallaxes moyennes par magnitude, montre en effet qu'un accroissement d'éclat d'une magnitude accroît la séparation d'environ la moitié de sa valeur <sup>(5)</sup>. Un couple de  $0'',2$ , difficile avec un instrument donné, passe alors à  $0'',3$  et devient facile. L'effet est, cela va de soi, beaucoup plus marqué si l'absorption a fait perdre, non pas une mais plusieurs magnitudes.

Les étoiles d'une magnitude apparente donnée ont ainsi plus de chances de nous apparaître doubles dans la Voie Lactée, où il y a des « coal sacks », que hors de celle-ci, où il n'y en a pas et où ces étoiles sont par suite plus lointaines.

Une statistique très frappante, établie jadis par M. R. Jonckheere <sup>(6)</sup>, corrobore fortement, semble-t-il, tout ce qui précède. Elle révèle en effet que les couples stellaires sont particulièrement nombreux dans les régions telles que le Cygne, l'Aigle et le Sagittaire, très riches en étoiles *mais aussi en* « coal sacks ».

Les étoiles doubles visuelles sont certainement en général de faible éclat absolu : c'est ce qui résulte de leurs parallaxes <sup>(7)</sup>. Mais à ceci s'ajoute, pour celles de la Voie Lactée, l'absorption du milieu interposé, qui tend à les faire apparaître abusivement concentrées dans ce plan.

Il y a donc lieu de penser que cette concentration tient aux conditions dans lesquelles nous observons les étoiles doubles plutôt qu'à celles qui leur ont donné naissance.

M. ÉMILE BOREL présente à l'Académie un Ouvrage de M. PAUL LÉVY, *Processus stochastiques et mouvement brownien*. Cet Ouvrage fait partie de la Collection de Monographies des probabilités, publiée sous direction, qui complète son *Traité du Calcul des probabilités et de ses applications*.

<sup>(4)</sup> H. N. RUSSELL, R. S. DUGAN, J. Q. STEWART, *Astronomy*, II, 2<sup>e</sup> édition, 1938, Boston, p. 665.

<sup>(5)</sup> Ainsi une étoile de  $9^m$  apparente est, en moyenne, à 256 parsecs. Si l'absorption lui a fait perdre une grandeur, elle était en réalité de  $8^m$ , donc, en moyenne, à 178 parsecs, ce qui la rend plus aisément dédoublable. — L'accroissement relatif de la séparation dépend peu de la magnitude apparente *initiale*.

<sup>(6)</sup> *Loc. cit.*, p. 18.

<sup>(7)</sup> R. JONCKHEERE, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 65.



M. **JULES ROUCH** fait hommage du fascicule CVIII des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I<sup>er</sup>, Prince souverain de Monaco*, qui contient un Mémoire intitulé *Stations Hydrologiques des Campagnes scientifiques du Prince Albert I<sup>er</sup>*, par lui-même.

### PLIS CACHETÉS.

M. **GABRIEL BERTRAND** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 10 juillet 1944 et enregistré sous le n° 11.987.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient deux Notes intitulées : 1° *Sur le précipité formé au cours du vieillissement du sérum*, par M. **JACQUES POLONOWSKI**, M<sup>lle</sup> **MARGUERITE FAURE** et M. **MICHEL MACHEBOEUF**; 2° *Sur la turbidité aseptique des sérums et sur un moyen de l'éviter*, par M. **GABRIEL BERTRAND**. Ces deux Notes seront insérées dans les *Comptes rendus*.

### ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **PIERRE DANGEARD** et **LOUIS EMBERGER** sont élus Correspondants pour la Section de Botanique, en remplacement de MM. *Émile De Wildeman* et *Ernest Pinoy*, décédés.

### PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Marseille, pour la première ligne, M. *Charles Fehrenbach* obtient 32 suffrages, contre 3 à M. *David Belorizky*. Il y a un bulletin blanc et un bulletin nul.

Pour la seconde ligne, M. *David Belorizky* obtient 26 suffrages, contre 3 à M. *Charles Bertaud*. Il y a 4 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

*En première ligne*..... M. **CHARLES FEHRENBACH**.

*En seconde ligne*..... M. **DAVID BELORIZKY**.

### CORRESPONDANCE.

M. **ANDRÉ DEBBIE** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la Science à l'Industrie, par le décès de M. *Louis Lumière*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Flore des environs immédiats de Montpellier. Tome I. *La prospection phytopathologique*, par **GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT**. Préface de **HERVÉ HARANT**.



Tome II. *Les végétaux vasculaires et leurs parasites cryptogames*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT et G. BLANCHET. Préface de GABRIEL ARNAUD (présenté par M. Roger Heim).

2° Faune de France. 49. *Lépidoptères homoneures*, par PIERRE VIETTE.

3° Encyclopédie biologique. XXX. *L'art de la taxidermie au xx<sup>e</sup> siècle*, par ROBERT DIDIER et ALBERT BOUDAREL.

4° Académie polonaise des Sciences et des Lettres. Centre polonais de Recherches scientifiques de Paris. Novembre 1948. N° 1. *Bulletin*.

5° Institut géographique national. État d'avancement des travaux au 1<sup>er</sup> janvier 1948 : 13 cartes de la France et des Colonies françaises.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le calcul des constructions*.

Note de M<sup>me</sup> PAULETTE DESTOUCHES-FÉVRIER, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Si les constructions jouent un grand rôle en mathématiques, qu'il s'agisse de constructions physiques ou géométriques (avec la règle ou le compas), ou de constructions de nombres ou d'ensembles, elles jouent dans les mathématiques du constructible, selon Émile Borel, Brouwer, Church, Turing, Griss ou van Dantzig, un rôle essentiel. Nous avons défini autrefois un calcul des constructions <sup>(1)</sup> analogue au calcul des problèmes défini par Kolmogoroff <sup>(2)</sup>; nous expliciterons ainsi les règles de ce calcul : en supposant connues les notions de « un », « deux », « au moins un », « pour chaque », « indépendant de », nous poserons :

CONCEPT 1. — *Construction à réaliser*. — (Elles seront notées  $a, b, c, \dots$ ).

CONCEPT 2. — *Construction réalisée* (ou *réussie*). — Une construction réalisée sera précédée du signe  $\alpha$ ; une construction fondamentale réalisée en vertu d'un postulat sera précédée de  $\alpha\alpha$ .

CONCEPT 3. — *Ramener une construction à une autre* ( $a \supset b$  désigne la construction ramener la construction de  $b$  à celle de  $a$ ).

POSTULAT 1. —  $a \supset b$  est une construction; si  $\alpha a$  et  $\alpha a \supset b$ , on peut écrire  $\alpha b$ .

POSTULAT 2. — Règle de substitution usuelle.

POSTULAT 3. — Deux constructions à réaliser  $a, b$ , seront considérées comme une seule dite produit  $a \wedge b$ . En outre, si  $\alpha a$  et  $\alpha b$  on a  $\alpha a \wedge b$  et inversement.

POSTULAT 4. — Sur les signes  $\supset$  et  $\wedge$  nous admettrons : 1°  $a \supset a \wedge a$ ; 2° transitivité de  $\supset$ ; 3° simplification de  $\wedge$ ; 4° composition; 5° importation; 6° exportation <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> P. DESTOUCHES-FÉVRIER, *Thèse complém. Doct. Sc. Math. Univer.*, Paris, 1945.

<sup>(2)</sup> *Math. Zeits.*, 35, 1932, p. 58-63.

<sup>(3)</sup> P. DESTOUCHES-FÉVRIER, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 38-39.



POSTULAT 5. — Réaliser au moins l'une des deux constructions  $a$ ,  $b$ , sera considéré comme une construction à réaliser, notée  $a \vee b$ .

POSTULAT 6. — Sur le signe  $\vee$  nous admettrons : 1°  $a \vee a \supset a$ ; 2° commutativité; 3°  $a \supset a \vee b$ ; 4°  $a \supset c, \wedge, b \supset c : \supset a \vee b \supset c$ ; 5°  $a \supset c, \vee, b \supset c : \supset a \wedge b \supset c$ .

POSTULAT 7. — Si une construction dépend d'une variable  $x$  : 1° pour chaque  $x$  réaliser la construction  $a(x)$  est une construction à réaliser qu'on désigne par  $\forall x. a(x)$ ; 2° réaliser la construction  $a(x)$  pour au moins une valeur de  $x$  est une construction à réaliser qu'on désigne par  $\exists x. a(x)$ .

POSTULAT 8. — 1°  $\neg \neg \forall x. a(x) \supset a(y)$ ; 2°  $\neg \neg a(x) \supset \exists y. a(y)$ .

POSTULAT 9. — Règles : 1°  $\neg a \supset b(x)$  et  $a$  indépendant de  $x$  permettent d'écrire  $\neg a \supset \forall x. b(x)$ ; 2°  $\neg a(x) \supset b$  et  $b$  indépendant de  $x$  permettent d'écrire  $\neg \exists x. a(x) \supset b$  (Ces règles font appel à  $a$  indépendant de  $x$  qui n'est pas une construction mais une proposition).

2. On vérifie que  $a \equiv b =_d a \supset b, \wedge, b \supset a$  est une équivalence, que de P. 4, 4 et 7 résulte  $b. \supset. a \supset b$ , par suite que ce calcul est isomorphe au calcul minimal de Johansson<sup>(4)</sup> sans la négation. Une négation ne peut être définie dans un calcul de constructions parce qu'une *négation de construction* n'est pas une construction; le seul sens qu'on pourrait lui donner serait celui d'un énoncé exprimant que la construction ne peut réussir, mais il s'agit alors d'une proposition.

3. Pour qu'il y ait des constructions à réaliser il faut se placer dans le sein d'une théorie mathématique. Il faut donner : 1° des objets fondamentaux; 2° des énoncés fondamentaux vrais; 3° des constructions fondamentales réalisées; 4° des règles de définition; 5° des règles de raisonnement; 6° des règles de construction.

Dans une mathématique du constructible au sens strict, un objet (non fondamental) n'existe que par une construction; une démonstration ne se fait que par construction. Si  $p(x)$  est une fonction propositionnelle, on doit alors introduire la construction  $C[a; p(x)]$  signifiant « construire un  $a$  tel que  $p(a)$  soit vrai ». On ne peut définir de négation au sens usuel, car  $\neg p$  ou la contradiction  $\emptyset$  exigent alors une construction, comme toute opération logique, et l'on ne sait en indiquer. Si l'on veut introduire une négation, il faut le faire à partir de  $\emptyset$ , introduit parmi les objets fondamentaux; on retombe alors sur la conception des mathématiques intuitionnistes positives définies dans une Note antérieure<sup>(5)</sup> ou sur celle de Johansson<sup>(4)</sup>, mais on ne peut accepter cette manière de faire dans une conception strictement constructive; dans celle-ci il n'y aura pas de négation (*a fortiori* pas de tiers exclu). Par contre, dans le calcul des problèmes on peut introduire une négation à partir de  $\emptyset$  dans une conception non strictement constructive.

<sup>(4)</sup> *Compositio Math.*, 4, 1936, p. 119.

<sup>(5)</sup> P. DESTOUCHES-FÉVRIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1241-1243.



THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la dérivation dans les groupes abéliens localement compacts.* Note (\*) de M. JEAN RISS, présentée par M. Élie Cartan.

Nous nous proposons d'énoncer ici certains résultats sur les fonctions de  $\mathcal{O}$  et les distributions à supports compacts <sup>(1)</sup>. Soit  $\mathcal{R}(G)$  l'espace vectoriel des représentations continues de  $R$  dans  $G$ . Parmi toutes les topologies sur  $\mathcal{R}(G)$  qui rendent continue l'application  $r, t \rightarrow r(t)$  de  $\mathcal{R}(G) \times R$  dans  $G$ , il en existe une *moins fine* que toutes les autres. C'est celle-ci que nous adopterons dans la suite. Si  $f \in \mathcal{O}$ , soit  $\mathcal{R}_f$  le sous-espace vectoriel de  $\mathcal{R}(G)$  formé des  $r \in \mathcal{R}(G)$  telles que  $d_r f = 0$  et soit  $H_f$  l'adhérence dans  $G$  de l'ensemble des  $r(t)$ ,  $r$  décrivant  $\mathcal{R}_f$  et  $t$  décrivant  $R$ . On a alors le

THÉORÈME 1. —  $\mathcal{R}(G)$  est isomorphe à un produit topologique  $R^\Lambda$ ;  $\mathcal{R}_f$  est fermé dans  $\mathcal{R}(G)$  et  $\mathcal{R}(G)/\mathcal{R}_f$  est de dimension finie;  $f$  est constante sur les classes modulo  $H_f$  et, considérée comme fonction définie sur  $G/H_f$ ,  $f$  est indéfiniment dérivable et à dérivées continues, l'espace vectoriel (topologique)  $\mathcal{R}(G/H_f)$  étant isomorphe à  $\mathcal{R}(G)/\mathcal{R}_f$ .

L'application  $r \rightarrow d_r f(x)$  de  $\mathcal{R}(G)$  dans  $R$  est, pour tout  $f \in \mathcal{O}$  et tout  $x \in G$ , une forme linéaire continue.  $H_f$  est l'associé dans  $G$  d'un sous-groupe de  $\hat{G}$  engendré par  $m$  éléments indépendants  $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_m$  (pour que  $d_r f = 0$ , il faut et il suffit que  $\hat{r}(\hat{x}_i) = 0$  pour tout  $i = 1, 2, \dots, m$ ,  $\hat{r}$  désignant la représentation de  $\hat{G}$  dans  $R$ , duale de  $r$ ) et  $m$  est la dimension de  $\mathcal{R}(G)/\mathcal{R}_f$ .

Par exemple, dans le cas où  $G = T^L$ , ce théorème signifie essentiellement que toute  $f \in \mathcal{O}$  ne dépend que d'un nombre fini de coordonnées de  $x = (x_\lambda)_{\lambda \in L}$ . Comme second exemple, soit  $C$  la classe des fonctions presque périodiques sur  $K$ ; si  $\bar{R}$  est le groupe compact attaché à  $R$ , pour qu'une  $f \in C$  puisse appartenir à l'espace  $\mathcal{O}$  définie sur  $\bar{R}$ , il est nécessaire que le module des exposants de  $f$  ait une base finie.

On peut établir le théorème 1 à l'aide de la transformation de Fourier : si  $f \in \mathcal{O}$ , la transformée de Fourier de  $d_r f$  est le produit par  $-2i\pi \hat{r}(\hat{x})$  de la transformée de Fourier de  $f$ , d'où, d'après le théorème de Plancherel-Weil,  $\|d_r f\|_2^2 = \int_G |d_r f(x)|^2 dx = 4\pi^2 \int_{\hat{G}} \hat{r}(\hat{x})^2 |\mathfrak{F}f|^2 d\hat{x}$ . D'autre part, on peut établir directement que  $\mathcal{R}(G)$  est un  $R^\Lambda$  et que  $r \rightarrow d_r f(x)$  est, puisque limite de fonctions continues sur  $\mathcal{R}(G)$ , une forme linéaire continue au moins sur tout produit partiel dénombrable de  $R^\Lambda$ , donc sur  $R^\Lambda$ , car elle ne peut alors dépendre que d'un nombre fini de coordonnées.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) Nous utilisons les notations introduites dans nos deux Notes précédentes (*Comptes rendus*, 227, 1948, p. 644 et 809).



Ce théorème permet d'établir le

LEMME. — Soient  $r_i \in \mathcal{R}(G)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ); si  $f \in \mathcal{O}$  et si  $D^\alpha f = 0$  sur un compact  $K$  chaque fois que  $D^\alpha = d_{r_1^{\alpha_1} r_2^{\alpha_2} \dots r_p^{\alpha_p}}$  avec  $0 \leq |\alpha| = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_p \leq N$ , alors, quel que soit  $\varepsilon > 0$ , on peut trouver  $\varphi_\varepsilon \in \mathcal{S}$  égale à 1 sur un voisinage de  $K$  et telle que  $|D^\alpha(f\varphi_\varepsilon)| \leq \varepsilon$  pour tout  $\alpha$  de la forme ci-dessus.

Pour construire la fonction  $\varphi_\varepsilon$ , on adapte à  $G/H_f$  une méthode utilisée par L. Schwarz <sup>(2)</sup> dans le cas où  $G = \mathbb{R}^n$  et l'on peut prendre de plus  $\varphi_\varepsilon \in \mathcal{O} \subset \mathcal{S}$ . De ce lemme on déduit le :

THÉORÈME 2. — Soit  $T$  une distribution à support compact  $K$ . Il existe un système fini  $S$  d'opérateurs de dérivation tel que si  $Df = 0$  sur  $K$  pour tout  $D \in S$ , alors  $T(f) = 0$ .

En particulier, si  $T$  est une distribution à support ponctuel  $a$ , alors  $T(f) = \sum_{i=1}^n c_i D_i f(a)$ , les  $c_i$  et les  $D_i$  ne dépendent que de  $T$ .

THÉORIE DES GROUPES. — Autre généralisation de l'holomorphie dans un semi-groupe <sup>(1)</sup>. Note <sup>(\*)</sup> de M. ROBERT CROISOT, présentée par M. Élie Cartan.

A côté de  $\Delta$ , il existe une image anti-isomorphe de  $D$ ,  $\bar{\Delta}$ , semi-groupe des applications  $\bar{\sigma}$  définies par  $x \rightarrow xs$ . On a aussi  $\bar{\Delta} \subset A$  et l'on peut construire  $\bar{K} = (G, \bar{\Delta})$ . Les propriétés de  $\bar{K}$  sont analogues aux propriétés de  $K$ . Notons seulement que  $I_{\bar{K}} = I_K$  et que, dans la détermination des éléments de  $C_{\bar{K}}$  de la forme  $\bar{\sigma}\alpha$ , on trouve que  $\alpha$  doit être l'automorphisme intérieur de première catégorie associé à  $s$ .  $\bar{K}$  peut être appelé *holomorphie à droite* de  $D$ .

Il est intéressant d'étudier simultanément  $K$  et  $\bar{K}$ . D'abord, on établit facilement le

THÉORÈME 1. —  $K \subseteq \bar{K}$  si et seulement si l'intérieur de  $D$ ,  $I_D$ , coïncide avec  $D$ . Alors  $K = \bar{K}$ .

Ceci a lieu, en particulier, si  $D$  est un groupe.

<sup>(2)</sup> Tous ces résultats, à l'exception visible du théorème 1, sont l'extension aux groupes abéliens localement compacts de résultats obtenus par L. Schwartz dans le cas de  $\mathbb{R}^n$ , résultats qui paraîtront prochainement.

<sup>(\*)</sup> Séance du 29 novembre 1948.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1134.

On peut vérifier les divers résultats, à l'aide des semi-groupes suivants, définis à l'aide des générateurs : 1°  $m, n$  avec  $mn = nm$ ; 2°  $l, m$  avec  $lm = ml^2$ ,  $ml = l^2 m$ ; 3°  $l, m, n$  avec  $ml = l^2 m$ ,  $ml^2 = lm$ ,  $nl^2 = ln$ ,  $nl = l^2 n$ ,  $mn = nm$ ; 4°  $l, m, n$  avec  $lm = nl$ ,  $ln = ml$ ; 5° le même avec, en plus,  $mn = nm$ .



On a, d'une façon plus générale,  $K \cap \bar{K} = (G, I_\Delta) = (G, I_{\bar{\Delta}})$ .

Supposons qu'on n'ait pas  $K = \bar{K}$  et envisageons la réunion complétée  $H$  de  $K$  et  $\bar{K}$ . On voit qu'elle est égale à  $K\bar{K} = \bar{K}K$ . Si  $D$  a un élément unité, tout élément de  $H$  est de la forme  $\sigma_1 \bar{\sigma} \alpha$ . Sinon, il est de l'une des formes  $\alpha$ ,  $\sigma_1 \alpha$ ,  $\bar{\sigma} \alpha$ ,  $\sigma_1 \bar{\sigma} \alpha$ . En général, ces représentations ne sont pas uniques. Cependant,

THÉORÈME 2. —  $H$  est un *semi-groupe*.

Il suffit de montrer que  $H$  est simplifiable à droite.

D'abord,

$$(\alpha \sigma_1 \bar{\sigma})(\sigma_5 \bar{\sigma}_4 \alpha_2) = (\alpha_1 \sigma_3 \bar{\sigma}_2)(\sigma_5 \bar{\sigma}_4 \alpha_2) \text{ entraîne } \alpha \sigma_1 \bar{\sigma} = \alpha_1 \sigma_3 \bar{\sigma}_2.$$

En effet, multiplions à droite par  $\alpha_2^{-1}$  et à gauche par  $\alpha^{-1}$ , d'où, avec  $\beta = \alpha^{-1} \alpha_1$

$$\sigma_1 \bar{\sigma} \sigma_5 \bar{\sigma}_4 = \beta \sigma_3 \bar{\sigma}_2 \sigma_5 \bar{\sigma}_4.$$

Par la transformation du membre de gauche, un élément  $x$  de  $D$  devient  $s_1 s_5 x s_4 s$  et, par celle du membre de droite,  $s'_3 s'_5 x' s'_4 s'_2$  si l'on désigne par  $y'$  le transformé de  $y$  par  $\beta$ .

On a donc, pour tout  $x$

$$s_1 s_5 x s_4 s = s'_3 s'_5 x' s'_4 s'_2.$$

On en déduit

$$(s_1 s_5 x s_4 s) z (s_1 s_5 x s_4 s) = (s'_3 s'_5 x' s'_4 s'_2) z (s'_3 s'_5 x' s'_4 s'_2),$$

et aussi

$$s_1 s_5 (x s_4 s z s_1 s_5 x) s_4 s = s'_3 s'_5 (x' s'_4 s' z' s'_1 s'_5 x') s'_4 s'_2.$$

D'où, en simplifiant  $s'_2 z s'_3 = s' z' s'_1$ , pour tout couple  $z, z'$  d'éléments de  $D$  se correspondant par  $\beta$ .

Appliquons aux deux membres l'automorphisme  $\beta^{-1}$ :  $s_2 u s_3 = s u' s_1$  (avec  $u' = z$ ).

De la même façon

$$(s_2 u s_3) v (s_2 u s_3) = (s u' s_1) v (s u' s_1)$$

et

$$s_2 (u s_3 v s_2 u) s_3 = s (u' s'_3 v' s'_2 u') s_1.$$

En simplifiant  $s_1 v s = s'_3 v' s'_2$ , pour tout couple  $v, v'$  d'éléments de  $D$  se correspondant par  $\beta$ . Mais, ceci n'est autre que la traduction de la relation

$$\sigma_1 \bar{\sigma} = \beta \sigma_3 \bar{\sigma}_2 \quad \text{d'où} \quad \alpha \sigma_1 \bar{\sigma} = \alpha_1 \sigma_3 \bar{\sigma}_2.$$

La démonstration reste valable si certains des éléments  $s, s_1, s_2, s_3, s_4, s_5$  disparaissent.

Définition. —  $H$  est appelé *holomorphie* de  $D$ .

THÉORÈME 3 (démonstration immédiate). —  $G$  appartient à l'intérieur  $I_H$  de  $H$  et tout automorphisme de  $\Delta$  (ou  $\bar{\Delta}$ ) est la restriction à  $\Delta$  (ou  $\bar{\Delta}$ ) d'un automorphisme intérieur de  $H$ .

Si  $I_D = D$  (et seulement dans ce cas), cette généralisation de l'holomorphie coïncide avec la précédente :  $H = K$ .

Les propriétés suivantes sont faciles à établir :  $K$  est unitaire dans  $H$ . Si  $D$  a un élément unité,  $\Delta$  est unitaire dans  $H$ ,  $\Delta$  et  $K$  sont unitaires à gauche dans  $A$ . Si  $D$  n'a pas d'élément unité,  $\Delta$  n'est pas unitaire dans  $H$ , car  $\sigma = \varepsilon \sigma = \sigma \varepsilon$ , mais cette exception est la seule.



La détermination précise de  $I_H$  conduit à un résultat intéressant. Il suffit de chercher quels sont les éléments de  $I_H$  de l'une des formes  $\sigma_1 \bar{\sigma}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\bar{\sigma}$ , car  $I_H$  est unitaire dans  $H$ .

$\sigma_1 \in I_H$  entraîne  $\sigma_1 \xi_1 = \xi_2 \sigma_1$  a une solution en  $\xi_2$  (en  $\xi_1$ ) dans  $H$  pour tout  $\xi_1 \in K$  (pour tout  $\xi_2 \in K$ ). Cette solution est dans  $K$  puisque  $K$  est unitaire dans  $H$ . Donc,  $\sigma_1 \in I$ . D'autre part,  $\sigma_1$  est permutable avec tout élément de  $\bar{\Delta}$  et  $H = (K, \bar{\Delta})$ . La condition suffit et  $\sigma_1 \in I_H$  équivaut à  $\sigma_1 \in I_K$ . De même,  $\bar{\sigma} \in I_H$  équivaut à  $\bar{\sigma} \in I_{\bar{K}} = I_K$ .

Enfin,  $\sigma_1 \bar{\sigma} \in I_H$  entraîne  $\sigma_1 \bar{\sigma} \sigma_2 = \xi \sigma_1 \bar{\sigma}$  a une solution en  $\xi$  dans  $H$  pour tout  $\sigma_2 \in \Delta$ , ce qui s'écrit :  $\sigma_1 \sigma_2 \bar{\sigma} = \xi \sigma_1 \bar{\sigma}$ . D'où  $\sigma_1 \sigma_2 = \xi \sigma_1$ . Alors,  $\xi \in \Delta$ . De même,  $\sigma_1 \xi = \sigma_2 \sigma_1$  a une solution  $\xi \in \Delta$ , pour tout  $\sigma_2 \in \Delta$ . Donc,  $\sigma_1 \in I_\Delta$ . Et aussi,  $\bar{\sigma} \in I_{\bar{\Delta}}$ . Or,  $s \in I_D$  entraîne  $\bar{\sigma} = \sigma \alpha$ ,  $\alpha$  étant l'automorphisme intérieur de deuxième catégorie associé à  $s$ . D'où  $\sigma_1 \bar{\sigma} = \sigma_1 \sigma \alpha \in I_H$  équivaut à  $\sigma_1 \sigma \in I_H$ , donc à  $\sigma_1 \sigma \in I_K$ , donc à  $\sigma_1 \sigma \alpha \in I_K$ , soit finalement à  $\sigma_1 \bar{\sigma} \in I_K$ .

THÉORÈME 4. — On a, en toute généralité :  $I_K = I_{\bar{K}} = I_H$ .

Signalons encore les résultats suivants :

1° THÉORÈME 5. — On a, entre les centres de  $K$ ,  $\bar{K}$ ,  $H$ , la relation

$$C_H = C_K \cap C_{\bar{K}}.$$

2° En posant  $Q = K \cap \bar{K}$ , on a  $I_Q = I_K$ ,  $C_K \subseteq C_Q$ ,  $C_{\bar{K}} \subseteq C_Q$  avec, en général,  $C_Q \neq (C_K, C_{\bar{K}})$ . Plus précisément, on a  $C_Q = UC_K = UC_{\bar{K}}$ ,  $U$  étant le sous-groupe des éléments de  $G$  appartenant au centre  $C_G$  et conservant tout élément de  $I_D$ .

3° On a  $C_\Delta = C_{\bar{\Delta}} = \Delta \cap \bar{\Delta}$ ,  $\bar{\Delta} \cap K = I_{\bar{\Delta}}$ ,  $\Delta \cap \bar{K} = I_\Delta$ .

THÉORIE DES GROUPES. — Sur les représentations des algèbres de Lie simples.

Note de M. CLAUDE CHEVALLEY, présentée par M. Élie Cartan.

Dans un Note récente <sup>(1)</sup> j'ai indiqué les grandes lignes d'une démonstration algébrique *a priori* de l'existence de représentations irréductibles d'une algèbre de Lie simple donnée ayant un poids dominant maximal donné. J'apprends qu'une autre démonstration du même théorème a été obtenue, simultanément et indépendamment, par M. Harish-Chandra, travaillant à l'*Institute for advanced Study*, à Princeton. La démonstration de M. Harish-Chandra fournit en même temps une borne supérieure pour le degré des représentations irréductibles en question.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1136-1138.



THÉORIE DES FONCTIONS. — *Variation du défaut d'Ahlfors avec l'origine du plan des  $z$* . Note (\*) de M. MICHEL PARREAU, présentée par M. Paul Montel.

Dans une Note récente <sup>(1)</sup> M. D. Dugué a montré que le défaut de Nevanlinna peut dépendre de l'origine choisie dans le plan des  $z$ . M. Valiron <sup>(2)</sup>, reprenant la question, a donné des conditions suffisantes pour que le défaut soit conservé dans un changement d'origine. L'objet de la présente Note est de montrer que des remarques analogues peuvent être faites à propos du défaut d'Ahlfors.

Soient  $f(z)$ , une fonction méromorphe pour  $z \neq \infty$ ,  $W(r)$  la surface de Riemann décrite par  $w = f(z)$  quand  $|z| \leq r$ ,  $\pi S(r)$  l'aire de  $W(r)$ ;  $n(r, D)$  la somme des multiplicités des disques de  $W(r)$  sur un domaine simplement connexe  $D$  de la sphère de Riemann,  $\delta(D) = 1 - \lim_{r \rightarrow \infty} [n(r, D)/S(r)]$ , le défaut de  $D$ . Nous appellerons  $f_1(z)$  la fonction  $f(z - a)$ , et nous affecterons de l'indice 1 les quantités relatives à cette fonction.

1. Le défaut d'Ahlfors d'une valeur  $w$  ou d'un domaine  $D$  peut ne pas être le même pour  $f(z)$  et pour  $f(z - a)$ . Prenons par exemple la fonction déjà considérée par M. Dugué :  $f(z) = (e^{2i\pi e^z} - 1)/(e^{2i\pi e^{-z}} - 1)$ . Elle possède les propriétés suivantes

$$n(r, 0) = n(r, \infty), \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_1(r, 0)}{n_1(r, \infty)} = e^{2\mathcal{R}a}, \quad \overline{\lim} \frac{N(r, 0)}{T(r)} \geq \frac{1}{2}.$$

Or,  $\overline{\lim} [n(r, 0)/S(r)] \geq \overline{\lim} [N(r, 0)/T(r)]$ . Donc  $\delta(0) = \delta(\infty) \leq 1/2$ . D'autre part,  $[1 - \delta_1(0)]/[1 - \delta_1(\infty)] = e^{2\mathcal{R}a}$ ; par suite, si  $\mathcal{R}a \neq 0$ , on ne peut avoir à la fois  $\delta(0) = \delta_1(0)$  et  $\delta(\infty) = \delta_1(\infty)$ .

Cette variation du défaut se produit non seulement pour des valeurs complexes, mais aussi pour des domaines. Soit en effet le domaine sphérique  $D$  correspondant au cercle  $|w| \leq k$ . Les zéros de  $f(z)$ , qui sont les points  $z = \log m + i\pi n$  ( $m$  entier  $> 1$ ,  $n$  entier quelconque), sont contenus dans des domaines  $\Delta$  dont l'image par  $f$  est  $D$ .

Ces domaines sont tous bornés et ne contiennent qu'un zéro de  $f(z)$  dès que  $k$  est assez petit (pour  $k < \log[2/16\pi]$ , les domaines  $\Delta$  sont intérieurs aux cercles  $|z - \log m - i\pi n| \leq 4k/\pi m$ ). Chacun d'eux donne donc un disque simple sur  $D$ , pour  $r$  assez grand, et par suite  $n(r, D)$  est asymptotiquement égal à  $n(r, 0)$ . On voit de même que  $n_1(r, D) \sim n_1(r, 0)$ , et que, si  $D'$  est le domaine sphérique correspondant à  $|w| \geq 1/k$ ,  $n(r, D') \sim n(r, \infty)$ ,

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 555.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 556.



$n_1(r, D') \sim n_1(r, \infty)$ . Donc  $\delta(D) = \delta(o)$ ,  $\delta_1(D) = \delta_1(o)$ ,  $\delta(D') = \delta(\infty)$ ,  $\delta_1(D') = \delta_1(\infty)$ . Pour  $ra \neq o$ , l'un des défauts  $\delta(D)$  ou  $\delta(D')$  au moins varie.

2. Si  $r > |a|$ , on a

$$W(r - |a|) \subset W_1(r) \subset W(r + |a|),$$

donc

$$(1) \quad n(r - |a|, D) \leq n_1(r, D) \leq n(r + |a|, D) \quad \text{pour tout } D,$$

et

$$(2) \quad S(r - |a|) \leq S_1(r) \leq S(r + |a|).$$

Le défaut sera donc invariant si

$$(3) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{S(r + |a|)}{S(r)} = 1.$$

Il suffit que cette condition soit vérifiée pour  $|a| = 1$ .

On définira alors un défaut régularisé en remplaçant  $S(r)$  par une fonction régularisante  $U(r) = r^{\varphi(r)}$ , telle que  $S(r) \leq U(r)$ ,  $\overline{\lim}_{r \rightarrow \infty} [S(r)/U(r)] = 1$ , et (si  $f$  est d'ordre fini  $\rho$ ) que  $\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi(r) = \rho$ ,  $\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi'(r) r \log r = 0$ . On posera

$$\bar{\delta}(w) = 1 - \overline{\lim}_{r \rightarrow \infty} \frac{n(r, D)}{U(r)};$$

ce défaut sera invariant dans tout changement d'origine.

3. La fonction  $S(r)$  n'étant pas convexe, l'inégalité

$$\rho' = \underline{\lim} \frac{\log S(r)}{\log r} > \rho - 1 \quad (\text{où } \rho \text{ est l'ordre de } f(z))$$

ne semble pas entraîner d'elle-même l'inégalité (3). Cette dernière exprime d'ailleurs une condition plus restrictive que la condition analogue donnée pour le défaut de Nevanlinna par M. Valiron. Elle entraîne donc l'invariance des deux défauts.

Remarquons enfin que, si l'on pose avec MM. Dinghas et Dufresnoy <sup>(3)</sup>

$$N(r, D) = \int_0^r \frac{n(t, D)}{t} dt,$$

on peut définir un défaut de Nevanlinna d'un domaine  $D$ . Ce défaut présente les particularités signalées dans les Notes de M. Dugué et de M. Valiron.

<sup>(3)</sup> Voir A. DINGHAS, *Math. Zeits.*, 44, 1939, p. 568, et J. DUFRESNOY, *Sur les domaines couverts par les valeurs d'une fonction méromorphe ou algébroïde* (Thèse, Paris, 1941 et *Annales de l'École Normale*, 58, 1941, p. 179).



THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la réoscillation de voisinage des fonctions de variables réelles.* Note de M. ALEXANDRE FRODA, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soient  $f(P)$  une fonction à  $n$  variables réelles, définie dans l'intervalle  $\Delta$ ;  $\omega_0(f, \mathcal{E})$  l'oscillation de voisinage de  $f(P)$  en  $\mathcal{E}$ , où

$$\omega_0(f, \mathcal{E}) = M_0(f, \mathcal{E}) - m_0(f, \mathcal{E});$$

$M_0(f, \mathcal{E})$  et  $m_0(f, \mathcal{E})$  les maximum et minimum de  $f(P)$  au point  $\mathcal{E}$ , lorsqu'on néglige la valeur de  $f(P)$  au point  $\mathcal{E}$ ;  $\alpha$  un nombre ordinal transfini des classes I ou II de Cantor. On définit, par itération transfinie de l'opération  $\omega_0(f, \mathcal{E})$ , l'oscillation de voisinage  $\omega_\alpha^\alpha(f, P)$  d'ordre  $\alpha$  en  $\mathcal{E}$ , en posant  $\omega_\alpha^\alpha(f, \mathcal{E}) = \omega_0[\omega_{\alpha-1}^\alpha, \mathcal{E}]$  à partir de  $\omega_0^\alpha(f, \mathcal{E}) \equiv \omega_0(f, \mathcal{E})$ , pour  $\alpha$  de première espèce,  $\omega_\alpha^\alpha(f, \mathcal{E}) = \overline{\lim} \omega_{\alpha'}^\alpha(f, \mathcal{E})$  pour  $\alpha = \lim \alpha'$ , où  $\alpha' < \alpha$  et  $\alpha$  de seconde espèce, le symbole  $\overline{\lim}$  désignant une quelconque des limites. On prouve l'existence d'une limite unique.

1. Pour  $f(P)$  donnée, il existe un  $\bar{\alpha}$ , tel que  $\omega_\alpha^\alpha(f, P) = \omega_{\alpha+1}^\alpha(f, P)$  pour tout  $\alpha \geq \bar{\alpha}$  et tout  $P$  de  $\Delta$ , tandis que pour tout  $\alpha < \bar{\alpha}$ ,  $\omega_\alpha^\alpha(f, P_\alpha) > \omega_{\alpha+1}^\alpha(f, P_\alpha)$ , en au moins un point  $P_\alpha$  de  $\Delta$ . On appelle réoscillation de voisinage de  $f(P)$ , la fonction  $\omega_\alpha^\alpha(f, P)$ .

La démonstration, à l'aide du principe de récurrence transfinie <sup>(1)</sup>, est fondée sur cette suite de propriétés : 1°  $m_0(D_0, P) \leq 0$  (du moins si  $f$  est bornée),  $m_0(d_0, P) \leq 0$ , où  $D_0(P) = M_0(P) - f(P)$ ,  $d_0(P) = f(P) - m_0(P)$ ; 2° lorsque  $f(P)$  est semi-continue supérieurement,  $m_0(\omega_0, P) = 0$ ; 3° si  $f(P) = \lim f_i(P)$ ,  $f_i(P) \geq f_{i+1}(P)$  et  $m_0(f_i, P) = 0$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ), il s'ensuit  $m_0(f, P) = 0$ ; 4°  $\omega_\alpha^\alpha(f, P)$  est semi-continue supérieurement et  $\omega_{\alpha'}^\alpha \geq \omega_\alpha^\alpha$ , pour  $\alpha' < \alpha$ ; 5° pour  $\alpha \geq 1$ ,  $m_0(\omega_\alpha^\alpha, P) = 0$ ,  $\omega_{\alpha+1}^\alpha(P) = M_0(\omega_\alpha^\alpha, P)$ , et  $E[\omega_\alpha^\alpha(P) > \omega_{\alpha+1}^\alpha(P)]$  est un ensemble fini ou dénombrable; 6° posons  $E_\alpha^K = E[\omega_\alpha^\alpha > K]$ ,  $E_\alpha^K = E[\omega_\alpha^\alpha \geq K]$ ,  $K > 0$ . Pour  $\alpha$  de première espèce  $E_\alpha^K < (E_{\alpha-1}^K)' < (\bar{E}_{\alpha-1}^K)' < \bar{E}_\alpha^K$  (l'accent supérieur indique ici le dérivé) et pour  $(\alpha' < \alpha) \lim \alpha' = \alpha$  de seconde espèce,  $E_\alpha^K < \lim_{\alpha'} E_{\alpha'}^K < \lim_{\alpha'} \bar{E}_{\alpha'}^K < \bar{E}_\alpha^K$ ; 7° une fonction  $\varphi(P)$  est de classe  $\Gamma_d$ , lorsque ses valeurs appartiennent à l'ensemble  $H_d$  des points de cotes  $\pm md$ ,  $d > 0$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$ . Si  $\varphi(P)$  est de classe  $\Gamma_d$  toutes les  $\omega_\alpha^\alpha(\varphi, P)$  sont de classe  $\Gamma_d$ ; 8° pour  $K$  appartenant à  $cH_d$ ,  $E_\alpha^K = (E_{\alpha-1}^K)'$ , si  $\alpha$  est de première espèce et  $E_\alpha^K = \lim_{\alpha'} E_{\alpha'}^K$  pour  $(\alpha' < \alpha) \lim \alpha' = \alpha$  de seconde espèce; 9° la proposition (I) est valable pour les fonctions  $\varphi(P)$  de classe  $\Gamma_d$  et s'étend aux  $f(P)$  quelconques.

<sup>(1)</sup> Cf. ARNAUD DENJOY, *L'énumération transfinie*, Paris, 1946, p. 85.



L'on remarque qu'on a  $E_\alpha < E_0^{(\alpha)}$ , où  $E_0 = E[\omega_0 > 0]$ ,  $E_\alpha = E(\omega_0 > 0)$ ,  $E_0^{(\alpha)}$  est le dérivé d'ordre  $\alpha$  de  $E_0$ .

II. On peut construire effectivement des fonctions  $f(P)$ , dont la réoscillation est une oscillation d'ordre  $\alpha$  donné.

Construction par étapes : On définit d'abord une famille de fonctions  $\varphi_\alpha(P, \Delta)$ , attachées à un intervalle  $\Delta$  donné et telles que  $0 \leq \varphi_\alpha(P) \leq 1$ ,  $\omega_0^\alpha(\varphi_\alpha, P) = 0$  en tout point  $P$  de  $\Delta$  et  $\omega_0^{\alpha'}(\varphi_\alpha, P_{\alpha'}) > 0$ , en au moins un point  $P_{\alpha'}$  de  $\Delta$ , pour  $\alpha' < \alpha$ . L'on pose ensuite  $f_\alpha(P) = 1$  sur  $\pi$ , parfait non dense et  $f_\alpha(P) = \varphi_\alpha(P, \Delta')$  en tout  $\Delta'$  contigu à  $\pi$ . Il résulte  $\omega_0^\alpha(f_\alpha, P) = \omega_0^{\alpha-1}(f_\alpha, P)$  en tout  $P$  de  $\Delta$  et  $\omega_0^\alpha(f_\alpha, P_{\alpha'}) > \omega_0^{\alpha-1}(f_\alpha, P_{\alpha'})$  en au moins un point  $P_{\alpha'}$  de  $\Delta$ , pour  $\alpha' < \alpha$ .

Les définitions et résultats ci-dessus s'étendent, en restant valables, dans les cas suivants : *a.* les fonctions sont définies sur un ensemble parfait; *b.* les oscillations sont définies, en négligeant les valeurs de  $f(P)$  sur les ensembles-support appartenant à une certaine classe additive  $A$  d'ensembles.

TOPOLOGIE. — *Sur les singularités d'une forme de Pfaff analytique complètement intégrable.* Note (\*) de M. GEORGES REEB, présentée par M. Élie Cartan.

Dans l'espace linéaire complexe  $C^n$  à  $n$  dimensions considérons une forme de Pfaff  $\omega$  admettant (au voisinage de 0) un développement en série entière

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p + \dots,$$

où  $\omega_p$  désigne une forme dans  $C^n$  dont les coefficients sont des polynômes homogènes de degré  $p$  par rapport aux coordonnées canoniques  $(x_i, i = 1, \dots, n)$  de  $C^n$  (à coefficients complexes).

Dans la suite nous supposons que

*a.*  $n \geq 3$  et la matrice  $(a_{ij})$  des coefficients de  $\omega_1$  (donc  $\omega_1 = a_{ij}x_i dx_j$ ) est de rang  $n$ .

*b.* La forme  $\omega$  est complètement intégrable.

Les hypothèses *a* et *b* entraînent que la matrice  $(a_{ij})$  est symétrique (1), donc après un changement de base éventuel dans  $C^n$  on peut supposer que

$$c. \quad \omega_1 = x_1 dx_1 + \dots + x_n dx_n.$$

Par ce choix d'une base,  $C^n$  devient un espace euclidien avec la forme fondamentale  $x_1^2 + \dots + x_n^2$ .

Soit  $\Psi$  l'application du produit topologique  $\Sigma_{n-1} \times C$  (où  $C$  est la droite complexe, et  $\Sigma_{n-1}$  la sphère des vecteurs unitaires réels de  $C^n$ ) dans  $C^n$  définie

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) Cf. G. REEB, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 847, propriété 1.



par  $\Psi(\rho, \vec{u}) = \rho \vec{u}$  où  $\rho \in \mathbb{C}$  et  $\vec{u} \in \Sigma_{n-1}$ ; nous désignerons les composantes de  $\vec{u}$  par  $u_i$ . Soit  $\Psi^*$  l'application transposée de  $\Psi$ ; la forme  $\tilde{\omega}$  [définie par  $\tilde{\omega} = \Psi^*(\omega)/\rho$  si  $\rho \neq 0$  et  $\tilde{\omega} = (1/2)d\rho$  si  $\rho = 0$ ] est analytique, complètement intégrable (sans singularités), et admet la sphère  $\Sigma'_{n-1}$  (définie par  $\rho = 0$ ) comme variété intégrale. On en conclut que les variétés intégrales de  $\tilde{\omega} = 0$  (au voisinage de  $\Sigma'_{n-1}$ ) peuvent être représentées par une équation du type  $(^2)$   $\Phi = f(\vec{u}, \rho_0)$  [avec  $f(\vec{u}_0, \rho_0) = \rho_0$  et où  $f$  est holomorphe]; d'où résulte l'existence d'une intégrale première holomorphe  $\Phi(\rho, \vec{u})$  de  $\tilde{\omega} = 0$ , dont le développement en série entière suivant les puissances de  $\rho$  commence par  $\rho^2$ ; on peut d'ailleurs supposer, en remplaçant éventuellement  $\Phi$  par  $(1/2)[\Phi(\rho, \vec{u}) + \Phi(-\rho, -\vec{u})]$ , que  $\Phi$  est invariant par la transformation  $\rho \rightarrow -\rho$ ,  $\vec{u} \rightarrow -\vec{u}$ , laquelle transformation laisse invariante  $\tilde{\omega} = 0$ .

Soit  $\Sigma_1$  un grand cercle de  $\Sigma_{n-1}$  et soit  $\Sigma_1 \times \mathbb{C}$  le sous-espace correspondant de  $\Sigma_{n-1} \times \mathbb{C}$ , et désignons par  $\theta$  l'angle polaire d'un point de  $\Sigma_1$ . Soient  $\tilde{\omega}'$  et  $\Phi'$  les restrictions de  $\tilde{\omega}$  et  $\Phi$  à  $\Sigma_1 \times \mathbb{C}$ ; il est clair que  $\Phi'$  est une intégrale première de  $\tilde{\omega}' = 0$ , et que de plus  $\Phi'$  est fonction périodique de  $\theta$ . Il résulte de la théorie classique des centres  $(^3)$  que le coefficient  $\Phi'_p$  de  $\rho^p$  dans le développement de  $\Phi'$  est un polynôme de degré  $p$  et homogène en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$ . D'autre part  $\Phi'_p$  est la restriction à  $\Sigma_1 \times \mathbb{C}$  du coefficient  $\Phi_p$  de  $\rho^p$  dans le développement de  $\Phi$ . On peut donc interpréter  $\Phi_p$  comme une fonction dans  $\mathbb{R}^n$  dont la restriction à tout sous-espace  $\mathbb{R}^2$  est un polynôme homogène de degré  $p$ , d'où résulte que  $\Phi_p$  est un polynôme homogène de degré  $p$  en  $u_i$ .

CONSEQUENCE. — L'équation  $\omega = 0$  admet une intégrale première holomorphe  $\Psi$  dont le développement en série entière au voisinage de 0 commence par  $x_1^2 + \dots + x_n^2$ .

En particulier, si  $\omega$  est une forme analytique réelle définie dans l'espace numérique  $\mathbb{R}^n$ , et satisfaisant aux conditions  $a$  et  $b$ , elle admettra au voisinage de 0 une intégrale première réelle  $\tilde{\Phi}$ , dont le développement en série entière commence par une forme quadratique non dégénérée de signature quelconque.

Pour vérifier que la théorie de la Note  $(^3)$  s'applique à notre cas (un peu plus général), nous remarquons que  $\rho \tilde{\omega}'$  admet le développement

$$\rho \tilde{\omega}' = \frac{1}{2} \rho d\rho + \rho^2 \omega_2^* + \dots + \rho^p \omega_p^* + \dots,$$

où dans  $\omega_p^*$  le coefficient de  $d\rho$  est un polynôme homogène de degré  $p+1$  en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$

$(^2)$  Cf. G. REEB, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1613-1614; théorème 2 et complément au théorème 2.

$(^3)$  Cf. CHAZY, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 7-10.



et celui de  $d\theta$  un polynôme homogène de degré  $p$ ; de plus dans  $\omega_2^*$  le coefficient de  $d\theta$  est nul. Écrivant que  $d\Phi' \wedge \tilde{\omega}' = 0$ , on a, en annulant le coefficient de  $\rho^p$ ,

$$(1) \quad \frac{\partial \Phi'_p}{\partial \theta} = H_p(\theta),$$

où  $H_p(\theta)$  est un polynôme homogène de degré  $p$  en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$  (si l'on suppose déjà démontré que  $\Phi'_2, \dots, \Phi'_{p-1}$  sont des polynômes homogènes du degré de leurs indices). On déduit facilement de (1), compte tenu de la propriété de symétrie de  $\Phi'_p$ , que  $\Phi'_p$  est un polynôme homogène de degré  $p$  en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$ ; car sinon  $\Phi'_p$  contiendrait un terme séculaire en  $\theta$  et par suite ne serait pas périodique en  $\theta$ .

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur l'équivalence des formes différentielles extérieures quadratiques à quatre variables.* Note (\*) M. YEN CHIH-TA, présentée par M. Élie Cartan.

Dans la Note précédente (1) j'ai étudié le problème d'équivalence des formes différentielles extérieures quadratiques à quatre variables suivant une méthode suggérée essentiellement à l'auteur par M. Ehresmann. Là on se sert d'une forme de Pfaff invariante  $\theta$  associée à la forme donnée  $\Omega$ . Nous avons déjà traité le cas où  $d\theta$  n'est pas dégénérée. Maintenant nous allons considérer un cas que nous n'avons pas étudié et qui ne manque pas d'intérêt, c'est le cas où  $d\theta$  est *dégénérée*. Nous supposons d'ailleurs  $[\theta d\theta] \neq 0$ , puisque dans le cas contraire on sait (1) qu'il existe un groupe infini de transformations qui laisse  $\Omega$  invariant.

D'abord nous remarquons que l'on peut réduire les formes  $\Omega$ ,  $\theta$  et  $d\theta$  aux *formes normales* suivantes :

$$(1) \quad \begin{cases} \Omega = [\omega^1 \omega^2] + [\omega^3 \omega^4], \\ d\theta = [\omega^1 \omega^3], \\ \theta = \omega^2. \end{cases}$$

On trouve que  $\omega^3$  est une *forme invariante* qui n'est autre chose que la forme définie par  $[\omega^3 \Omega] = -[\theta d\theta]$ . Les  $\omega'^5$  dans (1) ne sont pas déterminés d'une façon unique. En effet, ils sont déterminés à une transformation linéaire près, à savoir

$$(2) \quad \begin{cases} \bar{\omega}^2 = \omega^2, & \bar{\omega}^3 = \omega^3, \\ \bar{\omega}^4 = \omega^4 + \mu \omega^3, & \bar{\omega}^5 = -\mu \omega^2 + \beta \omega^3 + \omega^4. \end{cases}$$

Nous appellerons *éléments intégraux principaux* les éléments intégraux définis par les équations  $\omega^2 = 0$ ,  $\omega^3 = 0$  et *plans caractéristiques* les plans intégraux définis par  $\omega^4 = 0$ ,  $\omega^5 = 0$ .

Ceci posé, nous allons étudier la condition pour que l'on puisse définir

(\*) Séance du 28 novembre 1948.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 817-819.



quatre formes invariantes. Deux cas sont particulièrement intéressants à considérer.

Cas I. — Le champ d'éléments intégraux principaux n'est pas complètement intégrable.

Cas II. — Le champ d'éléments intégraux principaux est complètement intégrable, mais le champ défini par  $\omega^3 = 0$  n'est pas complètement intégrable.

Avec la méthode déjà employée dans la Note citée plus haut, nous obtenons, en tenant compte des relations (1), les équations de structure

$$(3) \quad d\omega^i = T_{jk}^i [\omega^j \omega^k] \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, 4).$$

Dans le cas I les  $T^i$  sont nuls sauf

$$\begin{aligned} T_{13}^2 = 1, T_{13}^1, T_{12}^1, T_{23}^1, T_{34}^1, T_{14}^3, T_{13}^4, T_{23}^4, T_{34}^4, T_{24}^4 \\ T_{23}^3 = T_{12}^1, T_{12}^4 = -T_{13}^3, \quad \text{avec} \quad T_{34}^1 + T_{12}^1 + T_{24}^4 = 1. \end{aligned}$$

Ici l'on trouve huit invariants fondamentaux.

Dans le cas II les  $T^i$  sont nuls, sauf

$$\begin{aligned} T_{13}^2 = 1, T_{14}^1, T_{32}^1, T_{34}^1, T_{13}^3, T_{13}^4, T_{23}^4, T_{34}^4, T_{14}^4 = -T_{13}^3 \\ T_{12}^3 = -T_{34}^3 = T_{14}^1 \quad \text{et} \quad T_{24}^4 = 1 - T_{34}^4. \end{aligned}$$

On trouve donc sept invariants fondamentaux.

Il est facile de voir que dans chacun des deux cas traités la forme  $\Omega$  n'admet au plus qu'un groupe de Lie à quatre paramètres. Ici se présente un résultat curieux. Dans le cas I, qui est à un certain point de vue le plus général, il existe effectivement une forme  $\Omega$  admettant un groupe à quatre paramètres défini nécessairement par les équations de structure ou les équations de Maurer-Cartan, à savoir

$$(4) \quad \begin{cases} d\omega^2 = [\omega^1 \omega^3], \\ d\omega^3 = A[\omega^1 \omega^7], \\ d\omega^4 = [\omega^3 \omega^4], \\ d\omega^4 = C[\omega^1 \omega^3], \end{cases}$$

où  $A, C$  sont constants et  $A \neq 0$ . Réciproquement un groupe de ce type est le plus grand groupe laissant invariante une certaine forme  $\Omega$ .

Dans le cas II,  $\Omega$  n'admet aucun groupe à quatre paramètres.

On remarque que le groupe  $G$  défini par (4) possède un sous-groupe invariant  $f_1$  à un paramètre (à savoir  $\omega^4 = 0, \omega^3 = 0, \omega^1 = 0$ ) et le groupe quotient  $G/f_1$  est isomorphe au groupe simple à trois paramètres si  $C \neq 0$ .

Avec les résultats obtenus dans cette Note et dans la Note précédente, on a finalement le théorème suivant que l'on peut démontrer en le vérifiant dans les différents cas possibles.

THÉORÈME. — Lorsque le groupe qui laisse invariante une forme différentielle quadratique extérieure à quatre variables est un groupe de Lie à un nombre fini de paramètres, ce groupe admet au plus quatre paramètres.



CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un résultat assez inattendu d'arithmétique des lois de probabilité.* Note (\*) de MM. RONALD AYLMER FISHER et DANIEL DUGUÉ, présentée par M. Émile Borel.

On connaît les travaux de MM. Paul Lévy, Cramer et Raikoff sur la décomposition des variables aléatoires en somme de variables indépendantes (1).

Dans le second mémoire M. Paul Lévy énonce comme très vraisemblable le résultat suivant établi depuis par M. H. Cramer :

Une variable de Gauss ne peut être décomposée en somme de deux variables indépendantes que si ces dernières sont des variables de Gauss.

Ce même résultat a été établi pour les lois de Poisson par MM. Paul Lévy et Raikoff. Un exemple donné en 1941 par un des auteurs de cette Note montre que ce théorème ne peut être étendu à toutes les lois stables, en particulier à la loi de Cauchy. En relation avec ce théorème fondamental, on pouvait se poser la question suivante :

*Deux variables aléatoires étant données, dont aucune ne peut être décomposée en deux variables indépendantes dont l'une obéit à la loi de Gauss (ou de Poisson), leur somme peut-elle être décomposée en deux variables aléatoires indépendantes dont l'une obéit à la loi de Gauss (ou de Poisson).*

MM. Paul Lévy et D. Dugué ont donné des exemples pour la loi de Poisson de décompositions de cette nature.

Le but de la présente Note est de donner un exemple pour la loi de Gauss.

Soient deux variables indépendantes toutes deux de même fonction caractéristique

$$e^{-\frac{t^2}{2\alpha^2}} \left[ \frac{2}{5} \cos 2t + \frac{4}{5} \cos t - \frac{1}{5} \right].$$

Leur loi de probabilité élémentaire est

$$\begin{aligned} & \frac{1}{5} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x+2)^2 \alpha^2}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x^2-2)^2 \alpha^2}{2}} \right] \\ & + \frac{2}{5} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x+1)^2 \alpha^2}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-1)^2 \alpha^2}{2}} \right] - \frac{1}{5} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2 \alpha^2}{2}}. \end{aligned}$$

Si  $\alpha$  est tel que  $e^{-(\alpha^2/2)} = u$  satisfasse à l'égalité

$$2u^4 + 4u = 1,$$

la loi de probabilité élémentaire s'annule pour  $x = 0$  et par conséquent aucune des deux variables aléatoires obéissant à cette loi de probabilité ne peut être décomposée en deux variables indépendantes dont l'une est de Gauss.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) Voir en particulier P. LÉVY, *Ann. Ec. Norm. Sup.*, 1937, p. 231; *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1935, p. 347; 1938, p. 17.



Leur somme a pour fonction caractéristique

$$e^{-\frac{t^2}{25}} \left[ \frac{2}{25} \cos 4t + \frac{8}{25} \cos 3t + \frac{4}{25} \cos 2t + \frac{11}{25} \right].$$

Cette somme peut donc être décomposée en une variable de Gauss d'écart type  $\sqrt{2}/\alpha$  et une variable discontinue prenant les valeurs  $-4$  et  $+4$  avec la probabilité  $1/25$ ,  $-3$  et  $+3$  avec la probabilité  $4/25$ ,  $-2$  et  $+2$  avec la probabilité  $2/25$  et  $0$  avec la probabilité  $11/25$ .

Il est facile de généraliser cet exemple : la fonction caractéristique

$$e^{-\frac{t^2}{2\alpha^2}} [a \cos 2t + b \cos t - c] \quad (a, b, c > 0)$$

a la même propriété avec  $u$  racine de  $au^4 + bu = c$  et  $b^2 > 4ac$  et  $a > c$ .

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certaines classes de fonctions aléatoires.*

Note (\*) de MM. JEAN BASS et LUCIEN LE CAM, présentée par M. Henri Villat.

*Notations et hypothèses.* —  $K(t, s)$  est une fonction en général complexe, bornée, intégrable par rapport à  $s$ , deux fois dérivable par rapport à  $t$ .  $K^*$  est l'imaginaire conjugué de  $K$ .

$\theta(\lambda)$  est une fonction de répartition dont les moments  $M_1, M_2, \dots$  sont finis jusqu'au second ordre au moins.  $\xi(s)$  est un processus aléatoire à accroissements orthogonaux dépendant d'une loi de Poisson-Khintchine (1).

$$\overline{\exp[ix \xi(s)]} = \exp \left[ s \int_{-\infty}^{\infty} (e^{i\lambda x} - 1) d\theta(\lambda) \right].$$

On se propose d'étudier la fonction aléatoire  $X(t) = \int_{t_0}^t K(t, s) d\xi(s)$ , et en même temps les fonctions aléatoires  $X'(t) = \int_{t_0}^t K'_t(t, s) d\xi(s)$ ,  $X''(t) = \int_{t_0}^t K''_{tt}(t, s) d\xi(s)$ .

THÉOREME 1. — Si  $t' \geq t$ ,  $X(t)$  a pour covariance

$$(1) \quad \Gamma(t, t') = M_2 \int_{t_0}^t K(t, s) K^*(t', s) ds.$$

COROLLAIRE. — Pour que  $X(t)$  soit dérivable m. q., il faut et il suffit que  $K(t, t) \equiv 0$ . Dans ce cas,  $X'(t)$  est la dérivée m. q. de  $X(t)$ . (Conséquence du théorème de M. Loève et du calcul de la dérivée seconde généralisée de  $\Gamma$ .) Pour que  $X(t)$  soit deux fois dérivable m. q., il faut en outre que  $K'_t(t, s)$  s'annule pour  $s = t$ .

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) On peut généraliser le résultat en ajoutant à  $\xi(s)$  une variable laplacienne indépendante.



**THÉOREME 2.** — Pour que  $X(t)$  constitue un processus simple de Markoff, il faut et il suffit que  $K(t, s)$  soit de la forme  $a(t)b(s)$ .

Ceci résulte de ce que  $X(t)$  doit alors vérifier une équation différentielle stochastique <sup>(2)</sup> de la forme  $dX(t) = X(t)dA(t) + B(t)d\zeta(t)$ .

*Cas particulier.* — Si  $K(t, s) = K(t - s)$ , la condition de dérivabilité m. q. est  $K(0) = 0$ , et la condition pour que  $X(t)$  constitue un processus de Markoff est  $K(t, s) = \exp[\omega(t - s)]$ ,  $\omega$  constante complexe.

Dans ce cas, pour que  $X(t)$  soit stationnaire du second ordre, il faut et il suffit que  $t_0$  soit infini.

**THÉOREME 3.** — Soit  $\varphi(\alpha, \beta, t)$  la fonction caractéristique de  $X(t)$ ,  $X'(t)$ . Si les  $d\zeta(s)$  sont indépendants,

$$(2) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \alpha \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = \varphi \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) \left[ e^{i\lambda[\alpha K(t, t) + \beta K'_t(t, t)]} - 1 - i\lambda\beta \int_{t_0}^t K''_{\beta}(t, s) e^{i\lambda[\alpha K(t, s) + \beta K'_t(t, s)]} ds \right] \right\}.$$

Ce théorème résulte du calcul de  $\varphi$ . On trouve

$$(3) \quad \log \varphi = \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) \int_{t_0}^t [e^{i\lambda[\alpha K(t, s) + \beta K'_t(t, s)]} - 1] ds.$$

**COROLLAIRE.** — Si  $G(X, X')$  est une fonction bornée admettant des dérivées  $\partial G/\partial X$ ,  $\partial G/\partial X'$ , bornées,

$$(4) \quad \frac{d}{dt} \bar{G} = X' \frac{\partial \bar{G}}{\partial X} + \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) \left[ \overline{G(X + \lambda K(t, t), X' + \lambda K'_t(t, t))} - \bar{G}(X, X') + \int_{t_0}^t K''_{\beta}(t, s) ds \frac{\partial}{\partial X'} \overline{G(X + \lambda K(t, s), X' + \lambda K'_t(t, s))} \right].$$

**THÉOREME 4.** — Si  $A$  désigne la moyenne liée de  $X''$ , une fois connues les valeurs  $x, x'$  de  $X, X'$ , l'équation (4) s'écrit

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \bar{G} = X' \frac{\partial \bar{G}}{\partial X} + A \frac{\partial \bar{G}}{\partial X'} + \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) [\overline{G(X + \lambda K(t, t), X' + \lambda K'_t(t, t))} - \bar{G}(X, X')].$$

*Remarques.* — 1° Si le couple  $X, X'$  admet une densité de probabilité  $f(x, u, t)$ ,

$$(6) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial f}{\partial x} = \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) \left[ f(x - \lambda K(t, t), u - \lambda K'_t(t, t)) - f(x, u) - \frac{\partial}{\partial u} \int_{t_0}^t f(x - \lambda K(t, s), u - \lambda K'_t(t, s)) K''_{\beta}(t, s) ds \right].$$

Cette équation s'écrit aussi

$$(7) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial u} (Af) = \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) [f(x - \lambda K(t, t), u - \lambda K'_t(t, t)) - f(x, u)].$$

---

(2) Sur les équations différentielles stochastiques, voir P. LÉVY, *Processus stochastiques et mouvement brownien*. Paris, 1948.

car

$$A f(x, u) = \int_{-\infty}^{\infty} d\theta(\lambda) \int_{t_0}^t K_{\theta}''(t, s) f[x - \lambda K(t, s), u - \lambda K_{\theta}'(t, s)] ds.$$

2° Si  $X(t)$  est deux fois dérivable,  $X'$  et  $X''$  en représentent les deux premières dérivées.  $K(t, t)$  et  $K_{\theta}'(t, t)$  sont identiquement nuls. (5) se réduit à l'équation comme (3)

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \overline{G} = X' \frac{\partial \overline{G}}{\partial X} + A \frac{\partial \overline{G}}{\partial X'}.$$

3° Dans le cas général,  $X(t)$  constitue un exemple remarquable de fonction aléatoire qui peut, dans certaines circonstances, présenter les diverses particularités les plus connues, et conduire aux différents types d'équations fonctionnelles dont la théorie générale a été exposée précédemment (\*).

S'il se trouve que  $A$  soit une fonction connue de  $X$ ,  $X'$  (ce qui impose à  $K(t, s)$  des conditions restrictives, d'ailleurs compliquées), et que  $X$  soit dérivable ( $K(t, t) = 0$ ), les équations (5) ou (8) conduisent à associer au point aléatoire d'abscisse  $X(t)$  une hydrodynamique et une thermodynamique.

#### MÉCANIQUE VIBRATOIRE. — *Sur quelques problèmes d'oscillations.*

Note de M. **HENRI PAILLOUX**, présentée par M. Jean Chazy.

Je vais compléter sur deux points une étude antérieure.

I. Dans l'étude des petits mouvements périodiques d'un fil homogène, pesant, flexible et inextensible, suspendu par ses extrémités (\*), nous avons rencontré le problème suivant : Trouver la condition à laquelle doivent satisfaire les fonctions  $a, b, c, d$  de la variable  $x$ , pour que l'équation différentielle

$$y''' = ay'' + by' + cy + d$$

admette une solution nulle ainsi que sa dérivée première pour  $x = x_0$  et  $x = x_1 = x_0 + h$ .

Il est possible d'écrire toute dérivée de la fonction  $y$  sous la forme

$$y^{(n)} = a_n y'' + b_n y' + c_n y + d_n,$$

et les fonctions  $a_n, b_n, c_n, d_n$  sont obtenues par récurrence. Admettant que la formule de Taylor s'applique, et laissant de côté la question de convergence, on déduit

$$y(x_0 + h) = y_0'' P(x_0, h) + y_0' Q(x_0, h) + y_0 R(x_0, h) + S(x_0, h).$$

(\*) E. ARNOUS, J. BASS et D. MASSIGNON, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 627.

(\*) J. BASS, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1120.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1242.



Cette relation peut être écrite directement, car la solution générale de l'équation proposée dépend linéairement de trois constantes arbitraires, qui sont par exemple les valeurs de  $y$ ,  $y'$ ,  $y''$  pour  $x = x_0$ . Le procédé qui vient d'être indiqué donne un moyen de former effectivement les fonctions  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ ,  $S$ .

Dans le problème proposé,  $y_0$  et  $y'_0$  sont nuls

$$\begin{aligned} y(x_0 + h) &= y''_0 P(x_0, h) + S(x_0, h), \\ y'_0(x_0 + h) &= y''_0 P'_h(x_0, h) + S'_h(x_0, h). \end{aligned}$$

La dernière relation est obtenue par dérivation par rapport à  $h$  de la relation précédente. Pour avoir la condition cherchée, nous éliminons  $y''_0$  entre ces deux relations :

$$P(x_0, h) S'_h(x_0, h) - P'_h(x_0, h) S(x_0, h) = 0.$$

Dans l'étude des petits mouvements périodiques d'un câble suspendu par ses extrémités, la relation ainsi formée est l'équation aux pulsations propres.

L'étude de la convergence des séries  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ ,  $S$  permettrait de connaître le nombre des termes à calculer pour avoir une précision suffisante. On peut appliquer les principes de la méthode précédente à de nombreux problèmes. On forme ainsi, par exemple, l'équation aux exposants caractéristiques des équations linéaires et homogènes à coefficients périodiques.

II. Comme suite à une Note précédente <sup>(2)</sup> sur les systèmes vibrant avec amortissement, nous allons former une expression intéressante en suivant la méthode analytique qui conduit au théorème des forces vives ou à l'intégrale de Painlevé en partant des équations de Lagrange, pour un système élastique dépendant d'un nombre fini de paramètres.

Désignons par  $2T$  la force vive du système proposé, par  $V$  le potentiel des forces, élastiques ou non, et par  $2F$  la fonction de dissipation. Multipliant par  $q'_k$  la  $k^{\text{ième}}$  équation de Lagrange et faisant la somme de tous les produits obtenus, quand on tient compte de ce que  $2T$  et  $2F$  sont des formes quadratiques homogènes en  $q'_k$ , on trouve une relation qui, intégrée entre deux instants  $t_0$ ,  $t_1$ , s'écrit :

$$[T + V]_0^1 + 2 \int_{t_0}^1 F dt = 0.$$

Si nous supposons maintenant que les trois formes quadratiques  $T$ ,  $F$ ,  $V$  sont à coefficients constants, ce qui est le cas usuel, le système des équations de Lagrange possède des solutions de la forme  $q_k = A_k e^{rt}$ , le facteur  $r$  et les  $A_k$  désignant des constantes. Tenant compte à nouveau de l'homogénéité des formes quadratiques, et appliquant la relation précédente, nous trouvons l'équation

$$r^2 T(A_k) + r F(A_k) + V(A_k) = 0,$$

---

(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1882.

après suppression du facteur  $e^{2r_{t_1}} - e^{2r_{t_0}}$  qui n'est pas identiquement nul. Telle est la relation que nous voulions établir.

Nous avons l'équation en  $r$  si les  $A_k$  sont connus.

En particulier, si le système élastique possède un seul degré de liberté, l'équation en  $r$  est entièrement déterminée; sinon, il faut recourir aux équations de Lagrange.

Nous reportant à la Note précitée, nous en retrouvons les équations (4) en écrivant que la fonction  $r$  des variables  $A_k$  définie par l'équation ci-dessus est extrema, ce qui souligne l'intérêt de l'expression figurant au premier membre de la dernière équation.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur le hachage d'une onde corpusculaire.*

Note de M. OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD, présentée par M. Louis de Broglie.

L'onde  $\psi_1$  associée à un corpuscule unique tombe sur la face négative d'un écran parfaitement absorbant  $x_1 = 0$  percé d'une ouverture O variable en fonction du temps; cette opération de diffraction-hachage équivaut dans l'Univers à la diffraction produite par l'ouverture O dans l'écran tridimensionnel  $x_1 = a$  <sup>(1)</sup>. Posons  $\psi_1(0, x_2, x_3, t) \equiv F_1(x_2, x_3, t)$  et admettons que la fonction  $F_2$  limitée par O soit développable en intégrale de Fourier suivant

$$(1) \quad F_2(x_2, x_3, t) = h^{-\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi(p^2, p^3, W) e^{-\frac{2\pi i}{h}(p^2 x_2 + p^3 x_3 - Wt)} dp^2 dp^3 dW,$$

$$(2) \quad \xi(p^2, p^3, W) = h^{-\frac{3}{2}} \iiint_0 F_1(x_2, x_3, t) e^{\frac{2\pi i}{h}(p^2 x_2 + p^3 x_3 - Wt)} dx_2 dx_3 dt;$$

en posant  $x_4 = ict$ ,  $p^4 = iW/c \equiv icm$ ,  $i\zeta/c = \zeta$ , l'on peut mettre les développements précédents sous la forme minkowskienne <sup>(2)</sup>

$$(3) \quad F_2(x_2, x_3, x_4) = h^{-\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \zeta(p^2, p^3, p^4) e^{-\frac{2\pi i}{h}(p^2 x_2 + p^3 x_3 + p^4 x_4)} dp^2 dp^3 dp^4,$$

$$(4) \quad \zeta(p^2, p^3, p^4) = -h^{-\frac{3}{2}} \iiint_0 F_1(x_2, x_3, x_4) e^{\frac{2\pi i}{h}(p^2 x_2 + p^3 x_3 + p^4 x_4)} dx_2 dx_3 dx_4.$$

Si  $m_0$  désigne la masse propre du corpuscule, à tout ensemble des variables réelles  $p^2, p^3$ ,  $m$  correspond une double détermination de la variable

$$(5) \quad p^4 = \pm \sqrt{-c^2 m_0^2 - (p^2)^2 - (p^3)^2 + c^2 m^2},$$

qui est soit réelle, soit imaginaire pure. Supposons par exemple que le corpuscule, ayant le spin  $1/2$ , obéisse aux équations de Dirac; si  $p_+^i$  et  $p_-^i$

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 724.

(2) Noter le signe — qui s'introduit dans l'une des formules (3) et (4).



désignent les deux déterminations du quadrivecteur (éventuellement symbolique)  $p^i$  d'après (5), la fonction

$$(6) \quad \psi_2(x^i) = h^{-\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \eta_+(p^2, p^3, p^4) e^{-\frac{2\pi i}{h} p^i x_i} + \eta_-(p^2, p^3, p^4) e^{-\frac{2\pi i}{h} p^i x_i} \right\} dp^2 dp^3 dp^4$$

est solution des équations de Dirac, que  $p^4$  soit réelle ou imaginaire pure. D'autre part, la démonstration d'après laquelle deux des quatre amplitudes de l'onde plane sont arbitraires <sup>(3)</sup> vaut tout aussi bien en variables  $x_i$  et  $p$  complexes, et elle permet de voir que les quatre équations

$$(7) \quad \eta_+ + \eta_- = \zeta$$

sont résolubles en  $\eta_i$  de manière univoque. Finalement, (6) est une forme générale de l'onde émergente, développée suivant des ondes planes et pseudo-planes qui doivent toutes être conservées pour former un système complet; elles se répartissent en six familles, dont l'existence physique est ainsi démontrée, et que l'expérience décrite permet en principe d'étudier; en effet, une première distinction se fait suivant le signe de  $p^4$ , et l'on dira, *par convention*, que les ondes  $p^4_+$  sont transmises et les ondes  $p^4_-$  réfléchies. La seconde distinction résulte de la valeur de  $cm$  relativement à la double valeur  $\pm a$  du radical  $\sqrt{c^2 m_0^2 + (p^2)^2 + (p^3)^2}$ : pour  $cm \geq +a$  et  $cm \leq -a$ , on a des ondes planes à énergie respectivement positive et négative, et pour  $-a < cm < +a$ , on a des ondes évanescentes pour des valeurs non nulles de  $x_1$  <sup>(4)</sup>.

Les intensités relatives de ces six familles d'ondes, c'est-à-dire les probabilités pour que l'électron reparaisse dans la famille correspondante, sont fournies par les six intégrales <sup>(5)</sup>

$$(8) \quad \iiint \eta_+^* \gamma^0 \gamma^4 \eta_+ dp^2 dp^3 dp^4, \quad \iiint \eta_-^* \gamma^0 \gamma^4 \eta_- dp^2 dp^3 dp^4,$$

étendues aux trois régions du domaine  $p^2, p^3, p^4$  dont il vient d'être question; en les ajoutant, et en tenant compte de l'orthogonalité des fonctions  $\eta_+$  et  $\eta_-$ , il vient

$$(9) \quad \iiint_{-\infty}^{+\infty} \zeta^* \gamma^0 \gamma^4 \zeta dp^2 dp^3 dp^4 = 1;$$

en effet, si l'on sait que l'électron a franchi l'ouverture O, cette intégrale se

<sup>(3)</sup> L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, p. 162, Paris, 1934; voir aussi p. 282.

<sup>(4)</sup> Pour ces ondes évanescentes, le quadri-courant de présence reste naturellement du genre temps; la démonstration classique touchant ce quadri-courant dans les ondes planes (*L'électron magnétique*, p. 164) n'a plus de signification si  $p^4$  est imaginaire.

<sup>(5)</sup> Ici et dans ce qui suit, il faut tenir compte de notre définition généralisée du produit scalaire hermitien et de ses conséquences (*Comptes rendus*, 225, 1947, p. 626).

ramène à la manière habituelle <sup>(°)</sup> à l'intégrale

$$(10) \quad \iiint_0 \psi^+ \gamma^0 \gamma^1 \psi \, dx_2 dx_3 dx_4 = 1;$$

$\gamma^0$  et  $\gamma^1$  désignent les matrices habituelles de la théorie de Dirac <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>,  $\psi^+ \dots$  les matrices adjointes de  $\psi \dots$

**ÉLECTRICITÉ.** — *Sur le mécanisme de la pulvérisation par étincelle des solutions électrolytiques.* Note de M. **PIERRE BARRET**, présentée par M. Gustave Ribaud.

J'ai montré dans une Note précédente <sup>(1)</sup> que, si le gaz alimentant un brûleur traverse une enceinte dans laquelle une étincelle électrique éclate entre la surface d'une solution saline et une électrode extérieure au liquide, la flamme du brûleur émet le spectre des ions métalliques en solution, dans le cas seulement où cette électrode est anode. En effet, seule, l'étincelle anodique a la propriété d'arracher de la surface liquide un fin brouillard que le courant gazeux entraîne dans la flamme; seule également, elle émet le spectre des éléments contenus dans la solution <sup>(2)</sup>. Ce fait est attribué par P. Jolibois <sup>(3)</sup> aux gouttelettes pulvérisées qui s'introduisent dans l'étincelle. D'ailleurs, ce spectre est nettement moins intense dans le cas d'une étincelle condensée, quoique la pulvérisation soit aussi active.

Cette Note a pour objet d'apporter quelques précisions sur un caractère apparemment fondamental du phénomène à partir duquel il m'a été possible de mettre au point un mode pratique de formation d'aérosols présentant certaines propriétés intéressantes <sup>(4)</sup>. En effet, dans l'exemple suivant, les expériences portent sur 2<sup>cm³</sup> de solution de NaCl à 10 % contenus dans une cuve cylindrique en verre de 22<sup>mm</sup> de diamètre. La puissance électrique utilisée est d'une quinzaine de watts; la cathode plonge dans la solution, tandis que la pointe de l'électrode positive est maintenue à 5<sup>mm</sup> au dessus de la surface. On détermine d'abord le temps nécessaire à la pulvérisation complète du liquide; la moyenne des mesures donne 65 minutes. Ensuite, on introduit dans la solution une mèche en matière poreuse isolante, par exemple en verre fritté, qui absorbe le liquide par capillarité; l'étincelle, dont la longueur et les caractéristiques sont les mêmes que dans le cas précédent, éclate entre l'anode et l'extrémité de cette tige poreuse qui dépasse légèrement la surface liquide.

<sup>(°)</sup> L. DE BROGLIE, *La théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique*, p. 166.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 470.

<sup>(2)</sup> E. BECQUEREL, *Comptes rendus*, 66, 1868, p. 121.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 400.

<sup>(4)</sup> *C. R. S. I. M.*, 183, Marseille, novembre 1948.



2<sup>cm</sup> de la solution de NaCl à 10 % sont alors pulvérisés en 15 minutes seulement.

L'origine de ce fort accroissement de la pulvérisation dont l'intensité est multipliée par quatre dans l'exemple précédent, est précisée par l'expérience suivante : la cathode pénètre dans une goutte de la même solution étendue sur une lame de verre ; la pointe de l'anode est amenée au contact de la lame de verre à quelques millimètres du bord de la couche liquide ; l'étincelle éclate tangentiellement à la plaque de verre en y adhérant, surtout à proximité du liquide, où elle s'étale et se subdivise en un grand nombre de courtes ramifications qui rongent le bord de la couche mince de solution en émettant le spectre des éléments qui y sont contenus. La pulvérisation est aussi intense que dans le cas de la mèche poreuse. Les gouttelettes sont projetées à l'intérieur d'un angle solide de faible ouverture dont l'axe est normal à la plaque de verre, donc perpendiculaire à la direction de l'étincelle.

En plaçant la pointe de l'anode à 5<sup>mm</sup> au-dessus de la couche liquide, on observe de nouveau une pulvérisation peu intense comme dans le cas où l'étincelle éclatait directement sur la surface de la solution en l'absence de mèche poreuse. Mais il arrive un moment où la dépression causée par le choc de l'étincelle sur la surface liquide est assez profonde pour découvrir la lame de verre ; il se forme dans la couche mince de solution une trouée circulaire dans laquelle l'étincelle s'étale sur la plaque de verre, de telle sorte que le processus décrit plus haut se renouvelle avec une recrudescence de la pulvérisation.

Dans tous les cas, le contact entre l'étincelle anodique et la solution s'établit par l'intermédiaire de courtes ramifications tangentes à la surface liquide quelle que soit la direction du trait de feu principal. Leur étalement sur une plaque de verre ou sur un matériau poreux paraît simplement favoriser leur action. Les expériences rapportées dans cette Note, ainsi que d'autres dont la description ne peut y trouver place, montrent en outre que les gouttelettes sont toujours projetées perpendiculairement à ces ramifications. Comme d'autre part, l'étincelle cathodique en est dépourvue, il paraît logique d'attribuer à ces ramifications un rôle essentiel dans le mécanisme de la pulvérisation.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur la réduction de la distorsion de phase dans les étages à circuits couplés.* Note (\*) de M. JACQUES LAPLUME, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié le problème de la réduction de la distorsion de phase dans un amplificateur à circuits décalés. Nous nous

---

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 675-677.

proposons ici d'étudier de manière analogue le cas d'un étage à circuits résonnants couplés.

Nous désignerons par  $e$  la tension injectée en série au primaire, par  $E$  la tension aux bornes de la capacité secondaire, par  $L_1, r_1, C_1$  respectivement la self, la résistance série et la capacité primaires, par  $L_2, r_2, C_2$  les constantes homologues du secondaire, par  $M$  le coefficient de mutuelle induction. Nous nous limiterons au cas où la fréquence d'accord  $\omega_0$  est la même pour les deux circuits. Nous introduirons pour alléger les formules la fréquence réduite  $x = (\omega/\omega_0)$ , les surtensions à la résonance  $Q_1 = (\omega_0 L_1/r_1)$  et  $Q_2 = (\omega_0 L_2/r_2)$ , et le coefficient de couplage  $k = (M/\sqrt{L_1 L_2})$ .

Le gain complexe  $G$  d'un tel quadripôle est donné par la formule :

$$(1) \quad G = \frac{E}{e} = -\sqrt{\frac{L_1}{L_2}} \frac{k Q_1 Q_2}{1 + k^2 Q_1 Q_2 x^2 - Q_1 Q_2 \left(x - \frac{1}{x}\right)^2 + j \left(x - \frac{1}{x}\right) (Q_1 + Q_2)}.$$

On en déduit le déphasage entre la sortie et l'entrée

$$\varphi = \text{arctg} \frac{(Q_1 + Q_2) \left(x - \frac{1}{x}\right)}{1 + k^2 Q_1 Q_2 x^2 - Q_1 Q_2 \left(x - \frac{1}{x}\right)^2}.$$

En posant  $x = 1 + u$ , et en développant en série autour de  $u = 0$ , on obtient

$$\varphi = \frac{2(Q_1 + Q_2)}{1 + k^2 Q_1 Q_2} (u + bu^2 + cu^3 + \dots),$$

avec

$$b = -\frac{1}{2} - \frac{2k^2 Q_1 Q_2}{1 + k^2 Q_1 Q_2},$$

$$c = \frac{1}{2} + \frac{4Q_1 Q_2}{1 + k^2 Q_1 Q_2} + \frac{4k^4 Q_1^2 Q_2^2}{(1 + k^2 Q_1 Q_2)^2} - \frac{4}{3} \frac{(Q_1 + Q_2)^2}{(1 + k^2 Q_1 Q_2)^2}.$$

Il n'est pas possible d'annuler le terme de second degré. Par contre, le terme de troisième ordre peut être annulé par un choix convenable du coefficient de couplage. Lorsque les surtensions sont élevées, on peut ne retenir dans l'expression de  $c$  que les termes prépondérants, soit

$$c \approx \frac{4Q_1 Q_2}{1 + k^2 Q_1 Q_2} - \frac{4}{3} \frac{(Q_1 + Q_2)^2}{(1 + k^2 Q_1 Q_2)^2}.$$

Ce coefficient s'annule pour la valeur de  $k$  donnée par la formule

$$(2) \quad k = \frac{1}{\sqrt{3Q_1 Q_2}} \sqrt{\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_2}{Q_1} - 1}.$$

Le couplage ainsi déterminé est toujours plus lâche que le couplage transi-



tionnel pour lequel

$$k = \frac{1}{\sqrt{2Q_1Q_2}} \sqrt{\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_2}{Q_1}}.$$

Il en résulte que la courbe d'amplitude est arrondie au sommet, conformément à une règle générale établie antérieurement <sup>(2)</sup>.

Lorsque les surtensions primaire et secondaire sont égales, on obtient, d'après (2),

$$k = \frac{1}{\sqrt{3Q_1Q_2}} = \frac{k_c}{\sqrt{3}},$$

$k_c$  étant le couplage critique.

**ÉLECTROTECHNIQUE.** — *Extension de la méthode des composantes symétriques à l'étude d'un régime quelconque : Méthode des transformées symétriques.* Note (\*) de M. GILBERT NASSE, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la méthode des composantes symétriques, utilisée dans l'étude des propriétés des réseaux polyphasés de structure symétrique, prend un aspect particulièrement clair lorsque l'on transforme le problème électrotechnique initial en un problème de géométrie par la superposition de deux abstractions : la représentation de Fresnel qui fait correspondre aux grandeurs sinusoïdales des vecteurs ou nombres du plan complexe et le concept de l'espace vectoriel qui fait considérer les différents vecteurs, image de grandeurs sinusoïdales de même nature physique comme les composantes d'un vecteur unique de l'espace vectoriel. Dans ce domaine de représentation, un réseau polyphasé à  $n$  phases comportant  $n+1$  bornes se comporte comme un opérateur de connexion reliant le vecteur  $\mathcal{J}$ , image des courants au vecteur  $\mathcal{U}$ , image des tensions suivant la relation :  $\mathcal{U} = \mathfrak{Z}\mathcal{J}$ . La méthode des composantes symétriques de l'électrotechnique s'identifie au changement de coordonnées qui, substituant aux vecteurs coordonnés initiaux les vecteurs solutions propres de l'opérateur  $\mathfrak{Z}$ , ramène la matrice de cet opérateur à la forme diagonale.

On peut se demander s'il est possible de sortir du cadre limité du régime sinusoïdal permanent et d'étendre ces méthodes à l'étude des régimes quelconques. Il suffit pour cela de substituer à la représentation de Fresnel une autre abstraction plus générale sous réserve que les images de la réalité, ainsi obtenues, appartiennent au plan complexe et soient susceptibles, de ce fait, de servir de support au concept des vecteurs de l'espace vectoriel affine. La transformation de Laplace satisfait à ces conditions : les transformées des

(2) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 187-188.

(\*) Séance du 22 novembre 1948.

tensions ou des courants, fonctions de la variable complexe  $p$ , peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur transformé des tensions ou des courants. Le système différentiel, vectoriel ou algébrique qui représente le comportement d'un réseau polyphasé de structure symétrique en fonction : des tensions et des courants réels, des vecteurs images de ces grandeurs en régime sinusoïdal, ou des transformées de ces tensions et de ces courants, ne dépend que de  $n$  éléments distincts qui occupent par permutations circulaires les  $n^2$  places dans les  $n$  lignes du système précité.

F. Raymond a montré que, dans ce cas, le polynôme caractéristique de l'opérateur  $\mathfrak{Z}$  prend la forme

$$f(\lambda) = [\lambda - (A + B + C + \dots + N)][\lambda - (A + aB + a^2C + \dots + a^{n-1}N)] \dots \\ \times [\lambda - (A + a^{n-1}B + a^{2(n-1)}C + \dots + a^{(n-1)^2}N)],$$

où  $A, B, C, \dots, N$  représentent les  $n$  éléments et  $a$  la racine  $n^{\text{ième}}$  de l'unité. D'autre part, les vecteurs solutions propres  $v_{\rho_i}$  sont définis à un multiple près par la relation

$$(\lambda_i - Z)v_{\rho_i} = 0,$$

où  $\lambda_i$  est une racine de  $f(\lambda) = 0$  et  $Z$  la matrice de l'opérateur  $\mathfrak{Z}$  dans le système initial de coordonnées. En explicitant, on constate que les vecteurs  $v_{\rho_i}$  sont indépendants de la nature des éléments  $A, B, \dots, N$  et qu'ils dépendent seulement de la loi de distribution de ces  $n$  éléments dans la matrice  $Z$ .

Les directions des vecteurs  $V_{\rho_i}$  sont donc *les mêmes* soit que les éléments  $A, B, \dots, N$  appartiennent à un système d'équations vectorielles (régime sinusoïdal), soit qu'ils appartiennent au système algébrique transformé du système différentiel. Par conséquent, la transformation linéaire qui assure par un changement de coordonnées la réduction de la matrice  $Z$  à la forme diagonale *est la même* que la première abstraction, soit la représentation de Fresnel ou la transformation de Laplace. Dans ce dernier cas, les matrices supplémentaires introduites par les conditions initiales ont la même structure de permutation circulaire, et la même transformation linéaire les ramène à la forme diagonale en même temps que la matrice principale.

Cette transformation linéaire est la transformation de Fortescue de l'électrotechnique. Appliquée aux transformées des tensions et des courants d'un réseau de structure symétrique, elle conduit à la notion de *transformées symétriques* qui permet de simplifier les équations représentant le fonctionnement du réseau en régime quelconque. Le système algébrique initial se transforme en  $n$  équations distinctes lorsque l'on passe des transformées aux transformées symétriques.



SPECTROSCOPIE. — *Emploi des spectres des gaz rares comprimés comme source d'émission continue.* Note (\*) de MM. CHARLES WENIGER et LOUIS HERMAN, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait que les gaz rares, surtout à poids atomique élevé, émettent des spectres continus plus ou moins intenses suivant les conditions expérimentales employées. Leur origine semble complexe et les facteurs qui les favorisent sont souvent mal définis. C'est ainsi que M. Laporte obtient des spectres continus très intenses en excitant le xénon, par exemple, sous une pression de l'ordre de 3<sup>m</sup> de mercure, par une décharge condensée (<sup>1</sup>). Il est également possible d'observer le spectre continu de ce même gaz, avec une grande intensité par rapport au spectre d'arc, en utilisant, au contraire, une faible densité de courant (<sup>2</sup>).

Le moyen le plus sûr et, peut-être, le plus commode pour augmenter le fond continu de l'émission est d'accroître la pression du gaz rare (<sup>3</sup>). C'est en généralisant ce principe que nous avons mis au point une lampe à krypton comprimé (<sup>4</sup>).

Sa construction est très simple et peut aisément être réalisée au laboratoire. Elle se compose essentiellement d'un tube en *Pyrex* à paroi épaisse de petites dimensions et terminé par deux tubes capillaires. Ceux-ci sont traversés par deux fils de tungstène qui forment les électrodes à l'intérieur de la lampe. Leur passage à travers le verre s'obtient par simple chauffage dans une flamme oxygène-gaz d'éclairage. Après avoir été vidé, ce tube est mis en communication avec un volume déterminé de krypton sous une pression convenable, calculée à l'avance; il est alors refroidi à la température de l'azote liquide et la totalité du krypton s'y condense. Il est enfin séparé de la canalisation et réchauffé lentement.

Le modèle décrit ici fonctionne sous une pression de 15 kg/cm<sup>2</sup> environ. L'allumage s'obtient en appliquant une tension alternative de 800 volts, 50 périodes. La consommation est inférieure à 3 watts, mais la brillance intrinsèque du point lumineux formé entre les électrodes est grande. La couleur de la décharge est bleuâtre et la température de couleur élevée. Cette source a été comparée à une lampe à incandescence alimentée sous un régime constant, de température de couleur de 2317°K. La courbe I de la figure représente la

---

(\*) Séance du 22 novembre 1948.

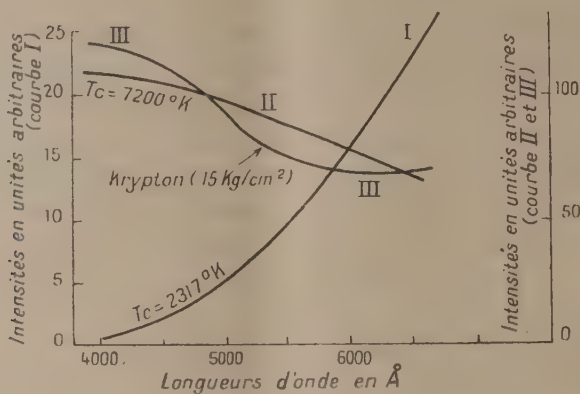
(<sup>1</sup>) *J. de Phys. et Radium*, (7), 9, 1938, p. 228.

(<sup>2</sup>) R. HERMAN et L. HERMAN, *J. de Phys.*, (8), 7, 1946, p. 203.

(<sup>3</sup>) P. SCHULTZ, *Annalen der Physik*, (6), 1, 1947, p. 95 et 107; CH. WENIGER et L. HERMAN, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1022.

(<sup>4</sup>) Une lampe semblable renfermant du xénon est actuellement à l'étude.

répartition d'intensité de cette lampe à incandescence entre 4000 et 6500 Å, la courbe II celle du corps noir à 7200°K. et la courbe III celle du tube ci-dessus. On constate qu'il est riche en radiations violettes et probablement ultra-violettes.



L'intérêt d'une source de laboratoire à température apparente élevée est bien connu, elle pourrait être utile en photométrie astronomique. Déjà les lampes basées sur l'émission par fluorescence, riches en radiations violettes, ont pu rendre des services, mais la constance de leur répartition a été parfois mise en doute <sup>(5)</sup>. Le spectre continu de l'hydrogène moléculaire est très intéressant dans l'ultraviolet jusqu'à 4000 Å; au-dessous, le spectre de raies de la molécule d'hydrogène gêne notablement <sup>(6)</sup>. L'émission des gaz rares, à poids atomique élevé, comme le krypton ou le xénon comprimés à une pression suffisante, sont exempts de ces inconvénients. La seule variation possible de la distribution spectrale d'intensité pourrait être provoquée par une adsorption éventuelle du gaz par les électrodes et une baisse de la pression au cours du fonctionnement.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Action d'un champ magnétique aux basses températures sur la rotation naturelle du sulfate de nickel hexahydraté.* Note (\*) de M. MAURICE LÉVY, présentée par M. Jean Becquerel.

Les résultats théoriques que nous avons exposés dans une Note précédente <sup>(1)</sup> ont montré l'importance des basses températures pour l'étude d'un nouvel effet magnéto-optique : l'action du champ magnétique sur le pouvoir

<sup>(5)</sup> E. VIGROUX, *Ann. Astrophysique*, 5, n° 2, 1942, p. 41.

<sup>(6)</sup> D. CHALONGE, *J. de Phys. et Radium*, (7), 1, 1930, p. 421.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 652.



rotatoire naturel. A la température ordinaire, cet effet n'est observable que sur des milieux à structure spéciale, comme les substances mésomorphes <sup>(2)</sup>. Aux basses températures, par contre, il est possible de l'observer sur des cristaux paramagnétiques optiquement actifs. Nous donnons ci-dessous un bref compte rendu des résultats que nous avons obtenus au Kammerlingh Onnes Laboratorium de l'Université de Leyde, sur le sulfate de nickel hexahydraté.

1° *Dispositif expérimental et méthode de mesures.* — Nous avons employé un dispositif expérimental analogue à celui utilisé par MM. Jean Becquerel, W. J. de Haas et J. van den Handel dans leurs recherches magnéto-optiques aux basses températures <sup>(3)</sup>. Cependant, afin d'augmenter l'intensité de la lumière transmise, le cryostat que nous avons employé ne comportait que deux vases coaxiaux à double paroi au lieu de trois, le premier rempli d'azote liquide, le second contenant, suivant les cas, de l'azote, de l'hydrogène ou de l'hélium liquides. Nous avons utilisé des cristaux taillés normalement à l'axe optique, relativement épais (de 3 à 3<sup>mm</sup>,5 d'épaisseur), afin d'augmenter l'ordre de grandeur des effets observés. La variation de la rotation naturelle sous l'action d'un champ H s'exprime par la relation

$$\Delta\rho_n = \frac{1}{2}[\rho_m^+(\text{H}) + \rho_m^-(\text{H}) - 2\rho_n],$$

où  $\rho_m^+$  et  $\rho_m^-$  sont les azimuts des vibrations pointées en présence de deux champs égaux et opposés, et  $\rho_n$  celui de la vibration pointée en l'absence de champ; H ne désigne pas le champ appliqué extérieurement, mais le *champ effectif*, qui se déduit du premier par une correction destinée à tenir compte du champ démagnétisant et de l'interaction magnétique entre les ions <sup>(4)</sup>. Les températures sont déterminées à partir des mesures de la pression du gaz situé au-dessus du liquide dans lequel est plongé le cristal.

2° *Variation de la rotation naturelle avec la température.* — Le Tableau donne les valeurs de la rotation naturelle que nous avons mesurées entre 1°,36 et 294°,1 K pour les trois raies visibles du mercure, ainsi que celle du rapport de dispersion des raies jaune et verte.

TABLEAU.

| T°K.....                                | 1,36. | 1,58. | 1,76. | 2,03. | 4,23. | 14,2. | 17,5. | 20,3. | 64,5. | 70,0. | 77,4. | 294,1. |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| (578 mμ)...                             | 2,90  | 2,90  | 2,88  | 2,87  | 2,87  | 2,83  | —     | 2,79  | 2,67  | 2,64  | 2,63  | 1,44   |
| (546 mμ)...                             | 2,37  | 2,35  | 2,32  | 2,30  | 2,30  | 2,24  | 2,23  | 2,21  | 2,12  | 2,11  | 2,08  | 0,85   |
| (436 mμ)...                             | 0,32  | 0,31  | 0,30  | 0,29  | 0,29  | 0,21  | —     | 0,19  | 0,08  | —     | —     | —1,75  |
| $\frac{\rho_n(578)}{\rho_n(546)}$ ..... | 1,22  | 1,23  | 1,23  | 1,24  | 1,25  | 1,26  | —     | 1,26  | 1,26  | 1,25  | 1,26  | 1,69   |

(2) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 278.

(3) Cf. par exemple, *Le Magnétisme*, Congrès de Strasbourg, 1, 1949, p. 64-66.

(4) H.-A. KRAMERS, *Proc. Akad. Amsterdam*, 33, 1930, p. 971.

On voit que  $\varphi_n$  décroît régulièrement à mesure que  $T$  augmente. Pour la raie indigo,  $\varphi_n$  change de signe peu après le domaine de température de l'azote liquide. Cette variation paraît due simultanément au déplacement et à la variation d'intensité des bandes d'absorption qui contribuent à l'activité optique. Nos résultats sont en bon accord avec les mesures de MM. Ingersoll, Rudnick et Slack <sup>(\*)</sup> à 90 et 300° K.

3° *Action du champ magnétique sur la rotation naturelle* : En *champ longitudinal*, la dissymétrie des rotations magnétiques traduit une augmentation de la valeur absolue de la rotation naturelle pour les raies jaune et verte. Elle est de signe opposé pour la raie indigo. Nous avons représenté sur la figure 1

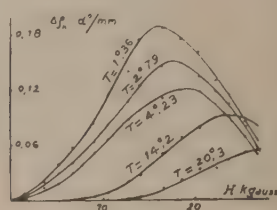


Fig. 1.

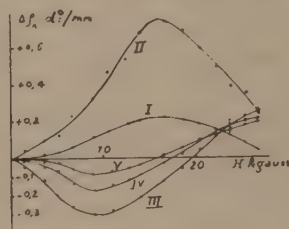


Fig. 2.

les variations de  $\Delta\varphi_n$  par millimètre de cristal en fonction du champ effectif pour  $\lambda = 546\text{m}\mu$ , à différentes températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides. Les courbes I et II de la figure 2 représentent ces variations à  $T = 1^\circ, 36\text{ K.}$  pour  $\lambda = 578$  et  $436\text{m}\mu$ . En *champ transversal*,  $\Delta\varphi_n$  dépend de l'angle  $\alpha$  que fait la vibration incidente avec la direction des lignes de force. Les courbes III, IV et V de la figure 2 représentent, pour  $T = 1^\circ, 36\text{ K.}$  et  $\lambda = 546\text{m}\mu$ , la valeur *algébrique* de  $\Delta\varphi_n$  par millimètre de cristal correspondant à des valeurs de  $\alpha$  respectivement égales à  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ . Les courbes en champ transversal ont même forme qu'en champ longitudinal, mais la variation initiale de la rotation naturelle s'effectue, pour la raie verte, en sens opposé, la position du maximum correspondant à un champ plus faible (9000 Gauss environ) qu'en champ longitudinal (environ 15000 Gauss pour  $T = 1^\circ, 36\text{ K.}$ ). Les résultats qui précèdent peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie que nous avons développée <sup>(1)</sup>. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point, ainsi que sur l'étude de la rotation magnétique proprement dite, qui présente, aux basses températures, des caractéristiques remarquables.

(\*) Cf. par exemple, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 1003.



PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effet Maxwell (biréfringence d'écoulement) dans les suspensions de particules déformables. I. Généralités. Mouvement brownien de rotation et de déformation d'une particule sphérique élastique.* Note de M. **ROGER CERF**, présentée par M. Aimé Cotton.

Wo. Ostwald et H. Erbring <sup>(1)</sup> ont mis en évidence la biréfringence d'écoulement des mélanges de liquides au voisinage de la température critique. Il ressort de ces expériences qu'une biréfringence peut apparaître lorsque des assemblages moléculaires en moyenne sphériques sont déformés par un champ hydrodynamique.

Par ailleurs, les expériences de biréfringence d'écoulement effectuées sur des solutions de macromolécules en chaînes montrent que la déformation de la molécule joue dans certains cas un rôle important (polystyrènes) <sup>(2)</sup>, (polyisobutylènes) <sup>(3)</sup>.

Enfin, Ch. Sadron, dans sa statistique des longues chaînes moléculaires, cherche à traiter une telle particule comme un ensemble en moyenne sphérique, que le solvant ne traverse pas en première approximation, et auquel on pourrait appliquer les lois de l'hydrodynamique classique <sup>(4)</sup>.

Ainsi, la théorie de la biréfringence d'écoulement des suspensions de sphères élastiques de W. Haller <sup>(5)</sup>, se retrouve-t-elle d'actualité. Il convenait de la préciser et de la développer afin de rendre possibles les confrontations avec l'expérience. Le développement de la théorie exige en premier lieu l'étude du mouvement et de la déformation d'une sphère élastique dans l'écoulement à gradient de vitesse constant (écoulement réalisé dans les appareils de mesure de biréfringence). Cette étude a été effectuée récemment pour une sphère macroscopique <sup>(6)</sup>.

Dans la présente Note, nous étudions l'influence de l'agitation thermique sur une sphère élastique du même ordre de grandeur que les particules équivalentes aux macromolécules en chaînes (rayon compris entre 50 et 500 Å environ), et nous réservons pour une prochaine publication le calcul des caractères dynamo-optiques de la solution.

1. *Mouvement brownien de rotation et de déformation d'une particule sphérique élastique.* — La théorie du mouvement brownien d'une particule rigide <sup>(7)</sup> est généralisée au cas d'une particule élastique par la *considération*

(1) *Koll. Zeits.*, **64**, 1933, p. 229.

(2) R. SIGNER, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1936, p. 296.

(3) W. ZVETKOV et E. FRISMAN, *Acta physicochimica U. R. S. S.*, **20**, 1945, p. 263.

(4) *J. de Chim. Phys.*, **44**, 1947, p. 22.

(5) *Koll. Zeits.*, **61**, 1932, p. 26.

(6) P. CERF, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1586.

(7) *J. de Phys.*, **5**, 1934, p. 497.

*du mouvement brownien de déformation.* Reprenant les approximations classiques dans cette théorie, nous admettons que les vitesses peuvent être considérées à tout instant comme infiniment petites dans les équations hydrodynamiques. Nos résultats, *pour un faible mouvement brownien de déformation*, sont alors les suivants :

*a.* On peut étudier le mouvement brownien d'un système  $S_1$  d'axes liés à la particule comme si cette dernière était rigide. On peut étudier le mouvement brownien de déformation pure dans le système  $S_1$  comme si ce dernier était immobile. En un mot, il y a indépendance des mouvements browniens de déplacement et de déformation.

*b.* Les carrés moyens des coefficients principaux de déformation  $X_{ii}$  de la particule ont pour expression

$$(1) \quad \overline{X_{ii}^2} = \frac{kT}{VE},$$

$k$  étant la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $V$  le volume de la particule et  $E$  son module d'Young.

Leurs produits moyens ont pour expression

$$(2) \quad \overline{X_{ii} X_{jj}} = \frac{kT}{V} \cdot \frac{\sigma}{E},$$

où  $\sigma$  désigne le coefficient de Poisson de la particule.

L'hypothèse d'un faible mouvement brownien de déformation exige que soit réalisée la condition  $\Pi = \mu / [5D(\eta_{10} + 0,4\eta_i)] > 8$ .  $\mu$  et  $\eta_i$  sont les constantes d'élasticité et de viscosité interne de la sphère élastique;  $D$  la constante de diffusion de rotation d'une sphère rigide de même rayon; enfin  $\eta_{10}$  représente la viscosité du liquide de suspension.

2. *Comportement d'une sphère élastique soumise à la double influence du champ hydrodynamique à gradient constant et de l'agitation thermique.* — Avec les hypothèses précédentes l'agitation thermique ne se manifeste en première approximation que par le mouvement brownien de rotation du système  $S$  des axes principaux de la particule dans la déformation macroscopique. Il est identique au mouvement brownien de rotation du système  $S_1$ .

On se rappelle (*cf.* Note citée) que le système  $S$  supposé écarté de sa position d'équilibre se voit rappelé vers elle par des forces d'origine hydrodynamique. Le système  $S$  est représenté dans l'espace de phase par un point  $M$  animé d'un mouvement de convection macroscopique dont le calcul s'effectue à partir de nos résultats antérieurs.

La loi de répartition obtenue pour le point  $M$  représentatif du système  $S$  est une loi de Gauss. Soit  $\vec{\omega}$  le vecteur rotation qui permet de passer de la position d'équilibre macroscopique du système  $S$  à sa position actuelle.



Pour les petites valeurs de  $\omega$  on a

$$(3) \quad \rho(M) = \left(\frac{H}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp - H\omega^2.$$

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la possibilité de détecter dans un champ inhomogène une particule douée de spin et de masse beaucoup plus petite que celle de l'électron.* Note de M. JEAN THIBAUD, présentée par M. Louis de Broglie.

L'existence de particules plus légères que l'électron, soit neutres (neutrinos), soit faiblement chargées (électrinos), a été évoquée dans la théorie du spectre  $\beta$  comme dans celle du photon. Malheureusement, l'identification de tels granules se heurte à de grandes difficultés : la méthode expérimentale usuelle (<sup>1</sup>), consistant à déterminer la quantité de mouvement prise par le noyau émetteur, manque de précision et semble pouvoir difficilement atteindre des masses qui seraient inférieures au millième de la masse électronique.

a. Des particules ultra-légères, douées de spin, doivent posséder un moment magnétique  $\mu$ , lequel, même pour une particule faiblement chargée, pourrait être notablement supérieur au magnéton de Bohr, par suite de l'extrême petitesse de la masse. Par ailleurs, une telle particule émise au cours d'une transformation nucléaire, emportera une énergie notablement supérieure à 1 eV, de sorte qu'elle devra être traitée comme un corpuscule relativiste pour lequel  $\eta = (1 - \beta^2)^{-1/2}$  dépassera de beaucoup la valeur  $10^3$ .

J'ai indiqué (<sup>2</sup>) que, dans ces conditions, la limite d'incertitude s'exprimait en fonction du rapport  $\eta$ , et qu'il était possible de donner du principe d'indétermination une expression adaptée au cas relativiste. On peut alors rechercher quelles devraient être les caractéristiques de particules ultra-légères, chargées, dont les moments électrique aussi bien que magnétique (puisque l'existence de l'un entraîne nécessairement, à la vitesse  $c$ , celle de l'autre), seraient susceptibles d'une détermination expérimentale dans les champs inhomogènes.

b. M. L. de Broglie (<sup>3</sup>) a précisé ces indications (<sup>2</sup>) et a montré que le moment particulaire pourrait être mis en évidence pour autant que le produit de  $\eta$  par l'énergie cinétique  $U$ , que la particule de masse propre  $m_0$  est susceptible d'acquérir dans un champ, soit faible vis-à-vis de l'énergie  $m_0 c^2$  au repos

$$(1) \quad \eta U < m_0 c^2 \quad \text{ou} \quad E_0 U < m_0^2 c^4,$$

Cette condition implique nécessairement, puisque  $\eta > 1$ , que  $U$  soit inférieure à  $m_0 c^2 \eta$ , c'est-à-dire inférieure à l'énergie initiale  $E_0$  de la particule.

(<sup>1</sup>) H. R. CRANE, *Review Mod. Physics*, 20, 1948, p. 278.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 482, et *Nature*, 28 août 1948.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1765. Voir aussi un article à paraître au *Journal de Physique*, dont M. L. de Broglie a bien voulu me communiquer les conclusions.

Ainsi devra-t-on ajouter la relation (1) à la condition première d'observabilité d'un moment, que j'ai précédemment indiquée (2).

$$(2) \quad \eta^2 > \frac{12\pi m_0 c}{h} \quad \text{ou} \quad E_0^2 > \frac{12\pi m_0^3 c^5}{h}, \quad E_0 > 1,2 \cdot 10^{10} m_0^{\frac{5}{2}}.$$

Le mouvement de la particule doit ainsi satisfaire à la double inégalité

$$(3) \quad \frac{12\pi m_0^3 c^5}{h} \frac{U^2}{E_0^2} < U^2$$

et

$$(4) \quad U^2 < m_0^3 c^4 \frac{U}{E_0}.$$

On ne peut rien tirer de (4), fixant la limite supérieure de  $U$ . Par contre nous pouvons obtenir la limite inférieure que  $U$  ne saurait atteindre sans que les moments cessent d'être physiquement observables. On déduit, en effet, de (3) et (4)

$$(5) \quad m_0 \leq \frac{h}{12\pi c} \frac{E_0}{U} \quad \text{ou} \quad m_0 \leq 5,8 \cdot 10^{-39} \frac{E_0}{U} \text{ gramme},$$

et l'inégalité (3) sera nécessairement satisfaite pour toute valeur de  $U^2$  supérieure à  $12\pi c^5/h$ .  $U^2/E^2$  multipliée par une quantité supérieure à  $m_0^3$  [obtenue en remplaçant  $m_0$  par une quantité plus grande, tirée de (5)]. D'où la condition

$$(6) \quad U^3 > \frac{h^2 c^2}{144\pi^2} E_0 \quad \text{ou} \quad U^3 > 2,7 \cdot 10^{-35} E_0.$$

Dans le cas où l'énergie cinétique  $U$  est due à l'existence d'un moment magnétique  $\mu$ , ( $U = \mu H$ ), on en déduit

$$(7) \quad \mu^3 > \frac{h^2 c^2}{144\pi^2 H^3} E_0 \quad \text{ou} \quad \mu > 10^{-15} E_0^{\frac{1}{3}} \quad (\text{pour } H \cong 3 \cdot 10^3),$$

ce qui conduit à des valeurs de moments  $\mu$  supérieures à  $10^{-19}$  ou  $10^{-17}$  u. e. m.

Enfin, si le moment  $\mu$  est lié à l'existence d'une charge particulière  $\varepsilon$ , on peut encore déduire de (7) une limite pour la charge spécifique

$$\left(\frac{\varepsilon}{m_0}\right)^3 > \frac{4\pi}{9} \frac{c^5}{h H^3} E_0 \quad \text{ou} \quad \frac{\varepsilon}{m_0} > 5,8 \cdot 10^{22} E_0^{\frac{1}{3}}.$$

Même dans le cas des énergies  $E_0$  faibles,  $\varepsilon/m_0$  pourrait dépasser la valeur de la charge spécifique de l'électron ( $5,3 \cdot 10^{17}$  u. e. s.).

c. En conclusion, une particule sub-électronique, dont on voudrait montrer l'existence à partir d'un effet dipolaire dans des champs inhomogènes, devrait posséder les caractères suivants : sa masse, en vertu de (5), serait très inférieure à  $10^{-31}$  voire à  $10^{-34}$  gr., et se rapprocherait de la plus grande masse que l'on peut attribuer au photon. Elle présenterait un moment magnétique supérieur



au magnéton de Bohr (et, corrélativement, un moment électrique de même valeur absolue en u. e. s.). Enfin sa charge spécifique atteindrait ou dépasserait celle de l'électron, alors même que sa charge absolue  $e$  serait inférieure au millièème de la charge électronique. L'observabilité des moments reste subordonnée à la condition (2), c'est-à-dire à une énergie initiale  $E_0$  suffisante, ce qui est aisément satisfait.

C'est sur de telles bases que doit être élaborée toute méthode magnétique ou électrique, destinée à manifester l'existence de particules ultra-légères.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le rayonnement  $\gamma$  de l'ionium.*

Note (\*) de M<sup>me</sup> IRÈNE CURIE, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le rayonnement  $\gamma$  de l'ionium a été observé tout d'abord par Chadwick et Russell<sup>(1)</sup> qui l'interprétèrent comme rayonnement K, L, M, d'origine primaire ou secondaire. Ward<sup>(2)</sup> conclut à l'existence de quanta de 68 ekV et 190 ekV, en proportion de 1 quantum de chaque espèce pour 1000 rayons  $\alpha$ ; l'énergie du rayonnement de 68 ekV était bien établie par la différence d'absorption d'écrans de  $_{73}\text{Ta}$  et  $_{74}\text{W}$  dont les discontinuités K encadrent le rayonnement  $\gamma$ . Feather<sup>(3)</sup> a remarqué qu'une intensité si faible de l'état excité de 68 ekV était difficilement explicable et suggéra qu'il s'agit peut-être d'un rayonnement très converti.

J'ai repris l'étude du rayonnement  $\gamma$  de l'ionium, en utilisant un compteur d'aluminium de type courant (cylindre d'aluminium de 18<sup>mm</sup> de diamètre, 1/10 de mm. d'épaisseur, 35<sup>mm</sup> de longueur). Le mélange d'ionium-thorium utilisé provient de minéral du Congo Belge et contient 9,1 % d'ionium; 1<sup>g</sup> de  $\text{IoTh}$  contient 1,5 millicurie d'ionium. On utilise 100<sup>mg</sup> à 1<sup>g</sup> du produit, à 15 ou 25<sup>mm</sup> du compteur.

L'intensité du rayonnement  $\alpha$  de l'ionium est très considérable par rapport à celle du thorium et de ses dérivés, mais il n'en est pas de même du rayonnement pénétrant. Il est nécessaire d'éliminer soigneusement le thorium X et le radium et le dépôt actif par des traitements chimiques appropriés et d'effectuer les mesures le jour même ou le lendemain.

On a pu reconnaître l'existence d'un rayonnement mou [ $(\mu/\rho)_{\text{Cu}}$  environ 70] pouvant correspondre au rayonnement L du radium et d'un rayonnement plus pénétrant, non homogène [ $(\mu/\rho)_{\text{Cu}}$  environ 1,2].

Des mesures faites avec des écrans de  $_{29}\text{Cu}$ ,  $_{33}\text{As}$ ,  $_{38}\text{Sr}$ ,  $_{42}\text{Mo}$  montrent que le rayonnement mou doit être composé de raies dont les énergies sont supérieures à celle du niveau K de As, inférieures à celle de K de Mo, de part et

(\*) Séance du 22 novembre 1948.

(<sup>1</sup>) *Proc. Roy. Soc.*, 88, 1913, p. 217.

(<sup>2</sup>) *Pr. Camb. Soc.*, 35, 1939, p. 322.

(<sup>3</sup>) *Reports of progress in physics*, VII, 66, 1940.

d'autre de K de Sr, ce qui est bien en accord avec le spectre L du radium, dont les raies principales ont des énergies comprises entre 12 et 20 ekV.

Des mesures faites avec des écrans de tantale ( $Z=73$ ), et de tungstène ( $Z=74$ ), confirment l'existence du rayonnement  $\gamma$  de 68 ekV signalé par Ward. La partie la plus pénétrante du rayonnement peut être attribuée à un rayonnement de 150 à 200 ekV, en accord avec la valeur de 190 ekV donnée par Ward. Afin de déterminer le nombre de quanta émis, on a calculé l'efficacité du compteur utilisé, pour quelques-unes des raies L les plus intenses du radium.  $L_{\alpha_1}$  (12,3 ekV),  $L_{\beta_1}$  et  $\beta_2$  (1,49 ekV),  $L_{\gamma_1}$  (16,35 ekV), ainsi que pour le rayonnement  $\gamma$  de 68 ekV.

Les efficacités calculées (rapport du nombre de coups comptés au nombre de quanta qui traversent le compteur) sont :

| $L_{\alpha_1}$ . | $L_{\beta_1}$ et $\beta_2$ . | $L_{\gamma_1}$ . | $\gamma$ de 68 ekV. |
|------------------|------------------------------|------------------|---------------------|
| 7,5/1000         | 5,3/1000                     | 3,7/1000         | 0,4/1000            |

En se basant sur une courbe de Maier-Leibnitz (\*), on peut admettre pour un rayonnement de 150 à 200 ekV un coefficient 0,6/1000.

Pour l'évaluation du nombre de quanta, on a utilisé des mesures faites avec un diaphragme canaliseur éliminant les rayons très obliques.

L'effet des rayons L d'une couche active épaisse sur le compteur est proportionnel à l'efficacité  $k_L$  multipliée par l'inverse du coefficient d'absorption massique des rayons dans la matière, le produit varie peu (de  $0,68 \cdot 10^{-4}$  à  $0,88 \cdot 10^{-4}$ ) de  $L_{\alpha_1}$  à  $L_{\gamma_1}$ , bien que l'efficacité  $k_L$  varie d'un facteur 2. On peut donc admettre un coefficient global, pour les raies L, ce qui évite de faire des hypothèses sur le rapport de l'intensité de ces raies.

Les formules qui permettent de calculer le nombre de quanta sont

$$n_L = \frac{\omega}{4\pi} s m_L k_L q_L = \frac{\omega}{4\pi} s \times 0,8 \cdot 10^{-4} q_L, \quad n_\gamma = \frac{\omega}{4\pi} M \Sigma q_\gamma k_\gamma.$$

$n_L$  et  $n_\gamma$  nombre de coups par seconde produits dans le compteur par le rayonnement L ou les rayonnements  $\gamma$ ;  $\omega$  angle solide,  $s$  surface de la source,  $M$  masse d'IoTh,  $m = 1/(\mu/\rho)$ ;  $k_L$ ,  $k_\gamma$ , coefficients d'efficacité du compteur pour les quanta L ou  $\gamma$ ;  $q_L$ ,  $q_\gamma$  nombre de quanta L ou  $\gamma$  émis par sec./gr. d'IoTh.

D'après les courbes d'absorption, il semble que l'intensité due au rayonnement de 68 ekV soit environ deux fois plus grande que celle qui est due au rayonnement de 200 ekV (ce dernier est d'ailleurs probablement complexe). Admettant 0,4/1000 et 0,6/1000 pour les coefficients d'efficacité de ces rayonnements, on trouve

|     |                           |                          |   |   |
|-----|---------------------------|--------------------------|---|---|
| 0,7 | quanta $\gamma$ de 68 ekV | pour 100 rayons $\alpha$ |   |   |
| 0,2 | » $\gamma$ » 200 ekV      | »                        | » | » |
| 10  | » L                       | »                        | » | » |

(\*) Z. f. Naturf., I, 243, 1946.



Ces intensités sont beaucoup plus élevées que celles de Ward. Toutefois, le nombre de quanta L, très supérieur au nombre de rayons  $\gamma$ , semble indiquer un nombre d'états excités encore beaucoup plus grand avec une conversion très importante.

Des expériences faites par M. Teillac <sup>(5)</sup> au moyen d'un appareil Wilson, montrent qu'il y a pour 100 rayons  $\alpha$ , environ 10 photoélectrons provenant du rayonnement de 68ekV, ce qui s'accorde avec le nombre de quanta L donné ici; ceci montre que c'est le rayonnement de 68ekV qui est extrêmement converti : pour 100 rayons  $\alpha$  il y aurait 10 électrons de conversion et seulement 0,7 quanta. Dans environ 11 % des désintégrations de l'ionium, l'atome resterait dans l'état excité de 60ekV : le pourcentage est même probablement un peu plus grand parce que le rendement de fluorescence du niveau 4 est inférieur à 1. Toutefois, ce nombre d'état excité du rayonnement de 68ekV est encore insuffisant pour s'accorder avec les résultats obtenus récemment sur la structure fine de l'ionium, par la déviation magnétique <sup>(6)</sup>. On a trouvé deux raies principales d'intensité comparable, distantes d'environ 70ekV et une raie faible à 170ekV du groupe fondamental.

#### RADIOACTIVITÉ. — *Sur le rayonnement électronique de l'ionium.*

Note (\*) de M. JEAN TEILLAC, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'ionium se désintègre par émission de rayons  $\alpha$  de 3<sup>cm</sup>,11 de parcours moyen <sup>(1)</sup> en donnant du radium. C'est l'isotope du thorium de masse 230, sa période est de 83 000 ans environ  ${}_{90}^{230}\text{I}_0 \xrightarrow{\alpha} {}_{88}^{226}\text{Ra}$ . En plus de ce rayonnement  $\alpha$  on lui attribue des rayonnements  $\gamma$  <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> et aussi une émission d'électrons secondaires. C'est l'étude de ce rayonnement électronique qui fait l'objet du présent travail.

Nous avons utilisé l'appareil Wilson à pression variable <sup>(4)</sup>. La profondeur de la tranche utile, éclairée soit par des lampes à incandescence, soit par un tube à décharge, était de 1<sup>cm</sup>,5. Un appareil de photographie stéréoscopique ouvert à  $f/3,5$  donnait des clichés  $24 \times 30^{\text{mm}}$ .

Les sources ont été préparées à partir d'un produit ionium-thorium fraîchement purifié et dont la teneur en ionium est de 9,1 %.

Le nitrate d'Io—Th était dissous dans l'éther et une goutte de la solution

<sup>(5)</sup> *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1227.

<sup>(6)</sup> ROSENBLUM, VALADARÈS et M<sup>lle</sup> VIAL, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1088.

(\*) Séance du 22 novembre 1948.

<sup>(1)</sup> I. JOLIO-CURIE et S. T. TSIEN, *Journ. de Phys.*, 6, 1945, p. 162.

<sup>(2)</sup> J. CHADWICK et A. S. RUSSEL, *Proc. Roy. Soc.*, A 88, 1913, p. 217.

<sup>(3)</sup> A. C. WARD, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 35, 1939, p. 322.

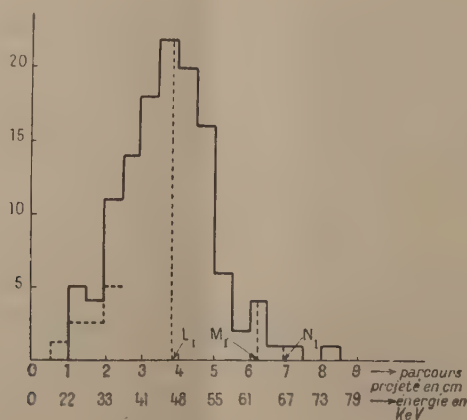
<sup>(4)</sup> F. JOLIO, *Journ. de Phys. et Rad.*, 5, 1934, p. 216.

déposée au centre d'un petit cercle en mica dont l'épaisseur correspondait à une masse superficielle de  $1,1 \text{ mg/cm}^2$ . La source placée au centre de la chambre permettait l'observation dans l'angle  $4\pi$ ; son intensité mesurée à l'électroscope, par comparaison à un étalon d'oxyde d'urane de  $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ u. e. s.}$ , était de 0,3, soit  $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ u. e. s.}$ ; dans ces conditions on avait en moyenne 4 rayons  $\alpha$  par détente.

Dans le dénombrement des rayons  $\alpha$ , nous n'avons tenu compte que de ceux qui étaient dans le temps d'efficacité de l'appareil; nous avons ainsi compté 1840  $\alpha$  qu'on peut attribuer à l'ionium avec une erreur inférieure à 2 %, puisque l'activité de l'ionium est  $1,5 \cdot 10^5$  fois plus grande que celle du thorium et que la quantité de radium accumulée est négligeable. Au total, 212 électrons ont été observés dont 12 ont un parcours supérieur à  $7 \text{ cm}$  et sortent du champ d'observation. Ce chiffre de 12 est d'ailleurs sous-estimé, l'angle solide d'observation qu'on peut admettre le même pour les rayons  $\alpha$  et les électrons d'énergie voisine de 50 KeV étant plus faible dans le cas des électrons d'énergie supérieure.

L'ionium émet donc des électrons dans la proportion de 10 à 11 % désintégrations.

La répartition énergétique de ces électrons, d'après la mesure du parcours projeté, s'établit comme le montre le graphique ci-dessous :



Il ressort de cette répartition qu'on peut interpréter cette émission d'électrons comme étant due à la conversion interne de la raie  $\gamma$  de 68 KeV. Nous avons porté sur le graphique la position des raies  $L_1$ ,  $M_1$ ,  $N_1$ , telle qu'on peut la déduire du calcul. Étant donné la largeur des raies dans cette région (35 %) <sup>(5)</sup>, il y a une bonne concordance entre les prévisions et les résultats expérimentaux.

<sup>(5)</sup> S. T. TSIEN, *Journ. de Phys. et Rad.*, 8, 1947, p. 269.



Nous avons signalé plus haut que 12 électrons seulement ont un parcours supérieur à 7<sup>cm</sup>, et sortent du champ d'observation, l'aspect de la trajectoire étant en général rectiligne. Si l'on admet que le facteur de correction d'angle solide est grossièrement égal à 2, l'existence d'un rayonnement fortement converti, d'intensité comparable à la raie de 68 KeV expulsant des électrons d'énergie supérieure à 65 KeV est hautement improbable. Le rayonnement de 190 KeV, notamment, émet au plus 1 électron par 100 désintégrations.

Une deuxième série d'expériences a été faite à basse pression dans le but d'examiner la répartition des électrons de basse énergie (courbe en trait pointillé sur le graphique); cette répartition coïncide avec celle obtenue à pression normale. La pression initiale dans la chambre Wilson était de 38<sup>cm</sup> et nous pouvions voir des électrons dont l'énergie était 9 à 10 KeV; nous n'en avons pas aperçu à la précision de 1 pour 200 désintégrations.

Il est à remarquer que, par ailleurs <sup>(6)</sup> le nombre de photons de 68 KeV émis a été trouvé voisin de 1 pour 100 désintégrations, ce qui prouve que la conversion de ce rayonnement doit être très élevée ( $\alpha = 0,9$ ).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de réactions équilibrées entre le tétrachlorure et le tétrabromure de germanium. Mise en évidence par l'Effet Raman des trois chlorobromures du germanium tétravalent.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-LOUISE DELWAULLE et M. FÉLIX FRANÇOIS, présentée par M. Jean Cabannes.

L'existence de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$  est signalée par Brewer <sup>(1)</sup> qui prétend l'avoir obtenu par action du brome sur  $\text{GeHCl}_3$ .

Nous avons déjà montré que dans le cas de l'étain <sup>(2)</sup> et du titane <sup>(3)</sup> tétravalents, le simple mélange des chlorure et bromure conduisait par des réactions équilibrées, à la formation de chlorobromures de ces éléments. Par contre le mélange des chlorure et bromure de carbone et de silicium laisse les halogénures purs inaltérés. Nous avons voulu savoir si le germanium se comportait comme le silicium ou comme l'étain.

Les spectres Raman du tétrachlorure et du tétrabromure de germanium ont été décrits <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>. Les spectres des mélanges comportent des raies nouvelles à côté de celles des halogénures purs. Ces raies nouvelles caractérisent bien la formation de chlorobromures. Dans les spectres Raman de tous les dérivés tétrahalogénés purs ou mixtes du carbone, silicium, étain, la fréquence la plus

---

(6) IRÈNE CURIE, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1225.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) *J. Phys. Chem.*, 31, 1927, p. 1820.

(2) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 64.

(3) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 173.

(4) HAUN et HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3917.

(5) TCHAKIRIAN et H. VOLKRINGER, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1758.

intense  $\nu_1$  est une raie fine presque complètement polarisée, elle correspond à la vibration la plus symétrique de ces molécules. Pour un même atome central,  $\nu_1$  s'écarte progressivement de l'excitatrice quand on considère la série  $\text{ABr}_4$ ,  $\text{AClBr}_3$ ,  $\text{ACl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{ACl}_3\text{Br}$ ,  $\text{ACl}_4$ . Dans les spectres des mélanges de  $\text{GeBr}_4$  et de  $\text{GeCl}_4$  on constate la présence de trois raies fines très polarisées, situées entre les raies  $\nu_1$  de  $\text{GeBr}_4$  et de  $\text{GeCl}_4$ . Ces trois raies correspondent certainement aux fréquences  $\nu_1$  des trois chlorobromures de germanium. La variation de leurs intensités relatives lorsqu'on étudie divers mélanges nous renseignera qualitativement sur leur composition. Les spectres des mélanges contenant un grand excès de l'un des halogénures  $\text{GeX}_4$  lorsqu'ils sont peu posés, ne présentent que deux fréquences  $\nu_1$  : celle de  $\text{GeX}_4$  et celle de  $\text{GeX}_3\text{Y}$ , la comparaison de ses spectres avec celui de  $\text{GeX}_4$  pur permettra d'avoir les fréquences de  $\text{GeX}_3\text{Y}$ . Les spectres de  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{GeClBr}_3$  étant connus, on cherchera celui de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$  dans les spectres des mélanges pour lesquels on observe la fréquence  $\nu_1$  de ce composé. On étudiera divers mélanges pour être sûr d'explorer au mieux toute l'étendue du spectre.

Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$ .

Modes de vibration.

(Entre parenthèses : intensité relative pour chaque fréquence.)

|   | $\delta_{1,2}$      | $\delta_{3,4,5}$                  | $\nu_1$                     | $\nu_{2,3,4}$                                     |
|---|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
| $\text{GeCl}_4$ { $\rho \dots \dots$            | 132 (6)<br>6/7      | 172 (5,6)<br>6/7                  | 396 (10)<br>0,05            | 453 (1)<br>6/7                                    |
| $\text{GeCl}_3\text{Br}$ { $\rho \dots \dots$   | 116 (F)<br>6/7      | 160 (F)<br>146 155                | 309 (F)<br>0,05             | $\nu_4$ 417 (f)<br>$\nu_{2,3}$ 450 (f)<br>0,1 6/7 |
| $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$ { $\rho \dots \dots$ | 94<br>90 (F)<br>6/7 | 122 (f) 137 (M)<br>112 (7)<br>6/7 | 281 (F)<br>257 (FF)<br>0,05 | 338 (f) 420 (f) 444 (f)<br>6/7 0,1 6/7            |
| $\text{GeClBr}_3$ { $\rho \dots \dots$          | 90 (F)<br>6/7       | 122 (f) 137 (M)<br>112 (7)<br>6/7 | 257 (FF)<br>0,05            | 330 (f) 428 (f)<br>6/7 0,1                        |
| $\text{GeBr}_4$ { $\rho \dots \dots$            | 80 (5,4)<br>6/7     | 112 (7)<br>6/7                    | 235 (10)<br>0,05            | 327 (0,6)<br>6/7                                  |

#### Spectre de $\text{GeCl}_3\text{Br}$ et de $\text{GeClBr}_3$ :

Les spectres Raman de ces molécules tétraédriques de symétrie  $\text{C}_{3v}$  doivent comporter 6 fréquences Raman : 3 fréquences de déformation  $\delta_{1,2}$ ,  $\delta_3$ ,  $\delta_{4,5}$  et 3 fréquences de valence  $\nu_1$ ,  $\nu_{2,3}$ ,  $\nu_4$ .

Spectre de  $\text{GeCl}_3\text{Br}$  : Dans les spectres des mélanges très riches en  $\text{GeCl}_4$ , 4 fréquences nouvelles se détachent bien de celles de  $\text{GeCl}_4$ . On observe de plus une déformation de la fréquence  $\nu_{2,3,4}$  de  $\text{GeCl}_4$ . Cette déformation met en évidence l'existence d'une raie appartenant à  $\text{GeCl}_3\text{Br}$ , très voisine de la raie  $\nu_{2,3,4}$  de  $\text{GeCl}_4$  mais un peu plus proche de l'excitatrice ; on a donc identifié



5 sur 6 des fréquences prévues. La raie manquante est probablement faible et doit être située entre 160,5 et 172  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectre de  $\text{GeClBr}_3$  : Ici encore 4 raies se détachent nettement de celles de  $\text{GeBr}_4$ ; une déformation de la fréquence  $\nu_{2,3,4}$  de  $\text{GeBr}_4$  prouve l'existence dans cette région d'une fréquence appartenant à  $\text{GeClBr}_3$ , la sixième raie doit être située entre 112 et 137  $\text{cm}^{-1}$ , une raie 122  $\text{cm}^{-1}$  existe dans cette région, mais, faible, elle ne s'observe que sur des clichés où la fréquence  $\nu_1$  de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$  commence à être visible et est donc moins sûre que les autres raies. Ici encore 5 au moins des 6 raies sont identifiées.

Spectre de  $\text{GeCl}_2\text{Br}_2$  :

L'édifice ayant la symétrie  $C_{2v}$ , le spectre devrait comporter 9 raies. Du fait de la complexité des spectres étudiés, 7 seulement sont identifiées.

Les résultats sont consignés dans le tableau. Ils sont tout à fait comparables à ceux obtenus pour les chlorobromures de silicium <sup>(6)</sup> et d'étain.

L'existence des trois chlorobromures de germanium est donc certaine. Comme ils se forment en équilibre entre eux et avec les halogénures purs par le simple mélange de ces derniers, il sera impossible de les isoler à l'état de pureté.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les zones de formation des nitrates basiques de magnésium de 25° à 125°.* Note de M<sup>me</sup> LÉONE WALTER-LÉVY, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons établi précédemment qu'à partir de magnésie et de solutions de nitrate de magnésium, on pouvait obtenir d'une part, à la température d'ébullition, le composé  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$  <sup>(1)</sup>, et d'autre part, à la température de 25°, les sels  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  <sup>(2)</sup>,

L'étude systématique des zones de formation des nitrates basiques aux températures comprises entre 25° et 125° a donné les résultats suivants :

A 50°, la durée des essais étant de un mois, nous avons vu apparaître successivement en fonction de la concentration en nitrate de magnésium, l'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de 0 à 3,25 mol/l, le sel basique  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  de 3,25 à 3,37 mol/l et, à partir de cette concentration jusqu'à la saturation, le composé  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ .

A 75°, les équilibres étant établis au bout de 15 jours, nous avons obtenu de la magnésie jusqu'à la concentration de 3,25 mol/l, entre cette valeur et 4 mol/l, le sel  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$  et, de 4,0 à 4,75 mol/l; le composé

<sup>(6)</sup> *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 335.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 840.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 846.

$(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ; ensuite apparaît un produit présentant un spectre de rayons X nouveau.

A  $100^\circ$ , la durée des essais étant de 15 jours, le domaine de la magnésie s'étend de 0 à 3,5 mol/l, celui de  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$  de 3,5 à 4,5 mol/l.

Au delà, nous retrouvons le composé nouveau.

Ce dernier est encore obtenu à  $125^\circ$  dans des essais de durée égale à 5 jours, en solution très concentrée (supérieure à 6 mol/l). Dans les solutions moins concentrées, s'étend la zone de formation du sel  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$ , et à partir de 3,4 mol/l, jusqu'aux solutions les plus diluées, celle de l'hydroxyde.

La méthode des restes qui a pu être appliquée dans le cas des solutions concentrées à  $75^\circ$  et  $125^\circ$ , confirme les valeurs analytiques déterminées directement sur le sol nouveau, lavé à l'alcool, séché dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, soit :

$$\frac{(\text{NO}_3)_2}{\text{Mg}} = 0,333, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} \neq 1,33.$$

Nous pouvons donc attribuer à ce composé la formule  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Il ne diffère du sel basique obtenu à plus basse température dans les solutions les plus concentrées, lavé et séché dans les mêmes conditions que par son degré d'hydratation.

Ainsi, la zone de formation du composé  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  se déplace vers les fortes concentrations quand la température s'élève. A partir de  $75^\circ$ , il se présente sous un degré d'hydratation différent correspondant à la formule  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Le sel  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  possède un domaine d'existence très réduit de  $25^\circ$  à  $50^\circ$  et disparaît complètement à  $75^\circ$ .

La zone de formation du composé  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$  commence vers  $75^\circ$  et croît en fonction de la température.

En résumé, dans l'ensemble, les zones de formation des nitrates basiques et de l'hydroxyde de magnésium, se développent en fonction de la température, conformément aux considérations générales sur l'hydrolyse : les composés les plus basiques et les moins hydratés dominent à mesure que la température et la dilution croissent.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interaction entre l'acide nitrique et l'ion  $\text{NO}_3^-$ . Complexe  $\text{NO}_3(\text{NO}_3\text{H})^2$ .* Note de MM. JEAN CHEDIN et ROBERT VANDONI, présentée par M. Paul Pascal.

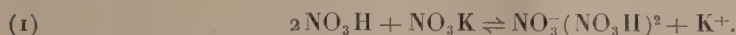
Dans une communication précédente <sup>(1)</sup> on a établi que les solutions de nitrates alcalins dans  $\text{NO}_3\text{H}$  à 100 % contiennent un complexe entre solvant et corps dissous. On précise dans ce qui suit la formation du complexe.

(1) J. CHEDIN, R. LECLERC et R. VANDONI, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 734-736.



Dans le tableau placé ci-après, figurent les tensions de vapeur de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( $p_{\text{NO}_3\text{H}}$ ) sur les solutions, en fonction de la concentration en  $\text{NO}_3\text{K}$  dissous. Mesures faites à  $25^\circ$  par une méthode dynamique déjà décrite (<sup>2</sup>). E. Groschuff (<sup>3</sup>) a trouvé dès 1904 en étudiant les points de congélation des mêmes mélanges, qu'il existe deux composés solides cristallins :  $2\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{NO}_3\text{K}$  et  $\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{NO}_3\text{K}$ , dont le premier fond à  $22^\circ$ .

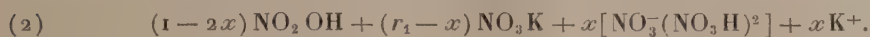
Nous allons montrer qu'en solution existe essentiellement le complexe  $\text{NO}_3\text{K}(\text{NO}_3\text{H})^2$ , qu'il faut d'ailleurs écrire  $\text{NO}_3^-(\text{NO}_3\text{H})^2$ ,  $\text{K}^+$ , car  $\text{NO}_3\text{K}$  se dissout dans  $\text{NO}_3\text{H}$  pur en s'ionisant (spectre Raman). La réaction de di-solvatation de l'ion  $\text{NO}_3^-$  s'écrit alors



Considérons le mélange de proportions stœchiométriques



(saturation à  $25^\circ$  pour  $r_1 = 0,65$ ). Si, dans ce mélange, la réaction (1) se fait  $x$  fois vers la droite, sa composition vraie est



Nombre total de particules :  $1 - 2x + r_1 - x + 2x = 1 + r_1 - x$ .

On peut tenir pour vraisemblable que, dans la solution ainsi écrite, le coefficient d'activité des molécules  $\text{NO}_2\text{OH}$  non associées en complexe est voisin de 1, étant donné la constante diélectrique certainement très élevée de telles solutions et, d'autre part, les cas déjà nombreux de mélanges dans lesquels la loi d'idéalité s'est trouvée vérifiée pourvu qu'ils soient exprimés en fonction de leurs constituants, (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>). On doit alors avoir, en désignant par  $\alpha_N$  l'activité thermodynamique de  $\text{NO}_3\text{H}$  dans le mélange

$$(3) \quad \alpha_N = C_N,$$

$C_N$  étant la concentration moléculaire de  $\text{NO}_3\text{H}$  libre, soit

$$(4) \quad C_N = \frac{1 - 2x}{1 + r_1 - x}.$$

Les tensions de vapeur permettent de déterminer expérimentalement l'activité  $\alpha_N$  qui est le rapport  $p/p_0$ ,  $p$  et  $p_0$  tensions de vapeur de l'acide nitrique sur le mélange (1,  $r_1$ ) et de  $\text{NO}_3\text{H}$  pur à la même température.

(<sup>2</sup>) R. VANDONI, *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 31, 1944, p. 83.

(<sup>3</sup>) *Ber.*, 37, 1904, p. 1486.

(<sup>4</sup>) J. CHEDIN, *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 31, 1944, p. 43.

(<sup>5</sup>) *Ibid.*, 32, 1945, p. 77.

(<sup>6</sup>) J. CHEDIN et R. VANDONI, *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 31, 1944, p. 83.

L'équation d'action de masse relative à la réaction 1 s'écrit

$$(5) \quad \frac{x^2(1-r_1-x)}{(r_1-x)(1-2x)^2} = k.$$

Le tableau ci-contre compare les valeurs expérimentales  $\alpha_N = p/p_0$  avec les valeurs calculées pour  $K = 77$  dans les solutions de  $\text{NO}_3\text{K}$  dans  $\text{NO}_3\text{H}$  à 100 %.

Pour un mélange donné  $(1, r_1)$ , l'équation (5) permet de calculer  $x$ ;  $C_N$ , c'est-à-dire  $\alpha_N$  théorique, se déduit de (4).

| $\text{NO}_3\text{K}\%$<br>en poids. | $\text{NO}_3\text{K}\%$<br>molécules. | $r_1$ | $p_{\text{NO}_3\text{H}}(25^\circ)$<br>$p_0(\text{mm})$ . | $x$  | $\alpha_N$       |                           |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|---|------|------------------|---------------------------|
|                                      |                                       |       |   |      | calculé<br>(CN). | expérimental<br>$p/p_0$ . |
| 0                                    | 0                                     | 0     | 60,8  | 0    | 1                | 1                         |
| 15,1                                 | 10                                    | 0,11  | 49  | 0,08 | 0,81             | 0,81                      |
| 28,6                                 | 20                                    | 0,25  | 32,7  | 0,25 | 0,50             | 0,54                      |
| 35                                   | 25                                    | 0,33  | 21,6  | 0,32 | 0,35             | 0,35                      |
| 44                                   | 33                                    | 0,49  | 11,3  | 0,41 | 0,17             | 0,18                      |
| 51                                   | 39,5                                  | 0,65  | 6   | 0,44 | 0,10             | 0,10                      |

On constate l'accord très satisfaisant, qui confirme les hypothèses ci-dessus. La réaction (1) est très fortement déplacée vers la droite; elle est presque totale jusqu'à  $r_1 = 0,33$  ( $x = 0,32$ ).

Les nitrates de sodium et d'ammonium, donnent lieu au même phénomène, ainsi que d'autres sels (sulfates par exemple). Dans tous les cas il y a formation d'un complexe maintenu par une ou des liaisons hydrogène, établies entre l'acide solvant et les cations du sel dissous ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ , ...) qui jouent par rapport à lui le rôle de base.

**CHIMIE PHYSIQUE. — Action des ultrasons sur les suspensions. Influence de la concentration des particules.** Note de M. **ANDRÉ DOGNON** et M<sup>lle</sup> **Y. SIMONOT**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On sait qu'une suspension diluée d'hématies en solution isotonique est hémolysée très rapidement par des ultrasons de faible énergie.

L'un de nous <sup>(1)</sup> a montré autrefois que cet effet, par ailleurs lié à la cavitation, disparaissait lorsque la concentration des hématies dépassait une certaine valeur (de l'ordre de 1/50). Nous nous sommes proposé de rechercher la cause de ce curieux phénomène.

Les considérations d'énergie globale ne sont pas en jeu : dans une suspension incapable d'hémolyser, des mesures thermo-électriques montrent que l'échauffement est seulement un peu inférieur à celui que l'on observe dans l'eau ou dans les suspensions diluées.

(1) A. DOGNON, E. et H. BIANCANI, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2168.



L'observation d'une suspension dont la concentration en hématies est légèrement inférieure au seuil critique, montre que l'hémolyse est retardée, et survient brusquement en même temps qu'un changement de régime, qui devient tourbillonnaire, et que la cavitation. Au delà de la concentration-seuil, celle-ci paraît toujours manquer.

Pour pouvoir l'affirmer, nous avons étudié le comportement, en présence de suspensions assez concentrées (1/10 environ), de réactions colorées connues comme liées à la cavitation. Nous avons choisi l'oxydation du leuco-bleu de méthylène en présence d'une suspension de levures, de fleur de soufre, et d'huile de paraffine. On observe dans tous les cas que la réaction de bleuissement, presque complète en une minute, lorsque les ultrasons agissent en l'absence des particules, est pratiquement bloquée par la présence de celle-ci, dans les conditions précédentes de concentration, même après dix minutes d'action. D'une façon analogue, une petite quantité d'hématies n'hémolyse pas en présence de ces mêmes suspensions.

En conclusion, nous pensons que l'absence d'hémolyse dans un milieu assez concentré en hématies, est liée à l'absence de cavitation dans ce type de suspensions. Il reste à chercher la raison de ce dernier phénomène, qu'il faut peut-être apparenter à l'impossibilité d'obtenir toute lyse ou réaction chimique en goutte plate ou en tube capillaire.

**ÉLECTROCHIMIE.** — *Repérage des ménisques et mesure de la conductibilité en chaque point d'un diagramme d'électrophorèse.* Note (\*) de MM. **SERGE DE MENDE** et **JEAN VERGNOLLE**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les méthodes actuelles d'électrophorèse reposent sur l'observation du déplacement, sous l'action d'un champ électrique, des ménisques formés par les constituants d'un mélange de grosses molécules. La différence des indices de réfraction qui permet de suivre optiquement le phénomène nécessite un dispositif délicat et onéreux. La méthode présentée permet de déceler les éléments constitutifs du mélange à partir de mesures de conductibilité; elle a l'avantage de n'utiliser qu'un appareillage électrique courant.

Sur la figure 1,  $xx'$  représente l'axe longitudinal du tube de section  $s$  où la résistivité du liquide est une fonction  $\rho(x)$ ; la résistance de la colonne liquide comprise entre les sections A et B est

$$R_{AB} = \frac{1}{s} \int_A^B \rho \, dx = \int_A^B r \, dx \quad \text{avec} \quad \rho = rs.$$

Si le liquide subit un déplacement  $\delta x$ , la variation de résistance est

$$\delta R_{AB} = (r_A - r_B) \delta x.$$

---

(\*) Séance du 22 novembre 1948.

Ayant tracé la courbe de la fonction  $R_{AB}(x)$  obtenue en mesurant  $R_{AB}$  au cours du déplacement du liquide, la dérivée  $dR_{AB}/dx = r_A - r_B$  permet d'atteindre  $r_B$  si les ménisques, dans leur déplacement, n'ont pas atteint A. On a alors

$$r_A = \text{const. (connue).}$$

A cet effet, la cellule d'électrophorèse est munie de deux électrodes auxiliaires E et E' et de deux sondes  $S_A$  et  $S_B$  de petites dimensions, en platine

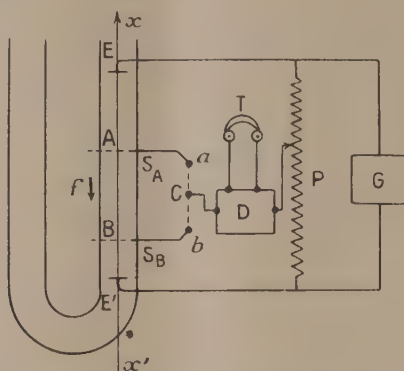


Fig. 1. — T, téléphone relié à l'amplificateur D pour la détection; P, pont à fil; G, générateur à lampes à fréquence musicale;  $f$ , flèche indiquant le sens du courant liquide.

platiné. Ces dernières définissent les deux sections fixes A et B. Un tel dispositif permet d'avoir des lignes de courant rigoureusement parallèles à l'axe  $xx'$  aux niveaux A et B.

L'électrophorèse une fois terminée, les ménisques doivent se trouver formés entre A et B, le tampon pur baignant constamment A et les parties supérieures. Lorsque, grâce à un courant liquide (le champ électrique étant coupé), on provoque un déplacement de l'ensemble, on amène les ménisques à défiler successivement devant la sonde  $S_B$ ; dans ces conditions la portion de liquide comprise entre A et E conserve une résistance constante, mais la résistance de la section AB varie. En équilibrant le pont de mesure pour chaque valeur de  $x$ , le commutateur C étant placé successivement en  $a$  et  $b$ , on atteint la valeur du rapport

$$\frac{(R_{EB} - R_{EA})}{R_{AE}} = \frac{R_{AB}}{R_{AE}}.$$

L'étalonnage peut s'effectuer en mesurant ce rapport quand tout le tube est rempli de tampon homogène et en déterminant la conductibilité de ce dernier par la méthode classique.

Il est à noter que, si la température est la même en tout point de la cellule (condition indispensable), et sensiblement constante pendant tout le temps que dure l'obtention des deux équilibres du pont, sa variation lente au cours de l'expérience n'affecte pas la valeur du rapport  $R_{AB}/R_{AE}$ .

A titre d'exemple, nous joignons deux courbes obtenues avec des solutions d'albumines dans un tampon au phosphate (pH 8,5, dialyse 24 heures).

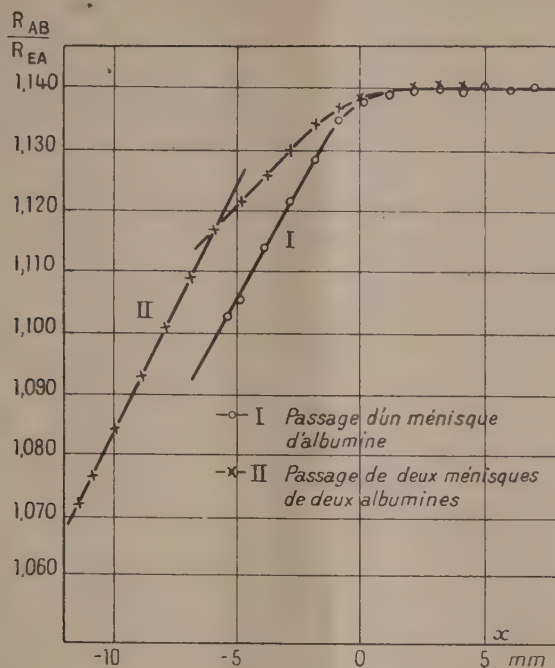


Fig. 2.

La première se compose d'une droite suivie d'un palier, se raccordant par une partie courbe correspondant au passage du ménisque en B et que l'on peut expliquer par l'étalement du gradient de conductibilité. La deuxième courbe comporte deux parties linéaires, dont les pentes sont relatives à chacun des constituants superposés, suivies d'un palier qui prend naissance dès que le dernier ménisque a quitté la sonde  $S_B$ .

Lors de ces expériences préliminaires, les ménisques étaient suivis optiquement par la méthode classique de Svensson et nous avons constaté que les deux modes opératoires donnaient des résultats concordants.

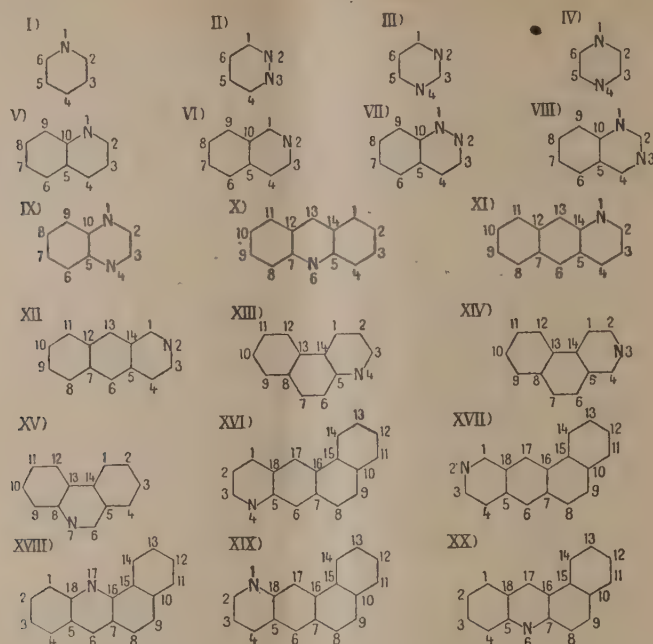
CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la méthode des diagrammes moléculaires de mésomérie à l'étude de dérivés cycliques azotés.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MONIQUE MARTIN, présentée par M. Louis de Broglie.

Une série de tels diagrammes (donnant la valeur des charges apparentes de chaque atome dues aux électrons  $\pi$ ) a été déterminée en utilisant une méthode

(\*) Séance du 18 octobre 1948.



devenue classique (<sup>1</sup>) et en admettant pour l'azote la valeur de base — 22/18.



Voici la numérotation adoptée et le tableau donnant pour chaque atome la valeur de la charge apparente due aux électrons  $\pi$ .

| Numéro<br>de<br>la molécule. | Numéros des atomes. |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                              | 1.                  | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     | 6.     | 7.     | 8.     | 9.     | 10.    |
| I.....                       | —0,22               | +0,075 | 0      |        |        | +0,075 |        | 0      |        | +0,075 |
| II.....                      | +0,075              | —0,15  | —0,15  |        |        | +0,075 |        | +0,075 |        | +0,075 |
| III.....                     | +0,15               | —0,22  | +0,15  |        |        | —0,22  |        | +0,15  |        | 0      |
| IV.....                      | —0,15               | +0,075 | +0,075 |        |        | —0,15  |        | +0,075 |        | +0,075 |
| V.....                       | 1.                  | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     | 6.     | 7.     | 8.     | 9.     | 10.    |
| V.....                       | —0,28               | +0,08  | 0      | +0,07  | 0      | +0,042 | 0      | +0,040 | 0      | +0,042 |
| VI.....                      | +0,08               | —0,26  | +0,05  | 0      | +0,040 | 0      | +0,036 | 0      | +0,044 | 0      |
| VII.....                     | —0,20               | —0,18  | +0,05  | +0,07  | +0,040 | +0,042 | +0,036 | +0,040 | +0,044 | +0,042 |
| VIII.....                    | —0,28               | +0,132 | —0,26  | +0,140 | 0      | +0,082 | 0      | +0,076 | 0      | +0,082 |
| IX.....                      | —0,21               | +0,08  | +0,08  | —0,21  | +0,042 | +0,042 | +0,040 | +0,040 | +0,042 | +0,042 |
| X.....                       | 1.                  | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     | 6.     | 7.     |        |        |        |
| X.....                       | +0,020              | 0      | +0,052 | 0      |        | +0,058 | —0,40  |        |        |        |
| XI.....                      | —0,34               | +0,078 | 0      | +0,066 |        | 0      | +0,036 |        |        | 0      |
| XII.....                     | +0,048              | —0,31  | +0,046 | 0      |        | +0,32  | 0      |        |        | +0,024 |
| XIII.....                    | +0,056              | 0      | +0,088 | —0,32  |        | +0,050 | 0      |        |        | +0,048 |
| XIV.....                     | 0                   | +0,062 | —0,32  | +0,090 |        | 0      | +0,030 |        |        | 0      |
| XV.....                      | 0                   | +0,030 | 0      | +0,046 |        | 0      | +0,094 |        |        | —0,32  |

(<sup>1</sup>) Voir par exemple, R. DAUBEL et M. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. de France*, 15, 1948, p. 559.

| Numéro<br>de<br>la molécule. | Numéros des atomes. |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                              | 8.                  | 9.     | 10.    | 11.    | 12.    | 13.    | 14.    |        |
| XI.....                      | +0,022              | 0      | +0,026 | 0      | +0,034 | 0      | +0,034 |        |
| XII.....                     | 0                   | +0,028 | 0      | +0,028 | 0      | +0,048 | 0      |        |
| XIII....                     | 0                   | +0,024 | 0      | +0,022 | 0      | +0,022 | 0      |        |
| XIV.....                     | +0,030              | 0      | +0,026 | 0      | +0,030 | 0      | +0,056 |        |
| XV.....                      | +0,030              | 0      | +0,048 | 0      | +0,026 | 0      | +0,036 |        |
|                              | 1.                  | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     | 6.     | 7.     | 8.     |
| XVI.....                     | +0,078              | 0      | +0,088 | -0,38  | +0,052 | 0      | +0,048 | 0      |
| XVII....                     | +0,088              | -0,35  | +0,056 | 0      | +0,038 | 0      | +0,029 | 0      |
| XVIII...                     | 0                   | +0,048 | 0      | +0,042 | 0      | +0,075 | 0      | +0,022 |
| XIX.....                     | -0,38               | +0,104 | 0      | +0,090 | 0      | +0,042 | 0      | +0,022 |
| XX.....                      | +0,043              | 0      | +0,050 | 0      | +0,063 | -0,44  | +0,063 | 0      |
|                              | 10.                 | 11.    | 12.    | 13.    | 14.    | 15.    | 16.    | 17.    |
| XVI.....                     | 0                   | +0,018 | 0      | +0,018 | 0      | +0,022 | 0      | +0,041 |
| XVII....                     | 0                   | +0,016 | 0      | +0,016 | 0      | +0,022 | 0      | -0,048 |
| XVIII...                     | +0,028              | 0      | +0,031 | 0      | +0,039 | 0      | +0,074 | -0,43  |
| XIX.....                     | +0,019              | 0      | +0,020 | 0      | +0,023 | 0      | +0,040 | 0      |
| XX.....                      | 0                   | +0,031 | 0      | +0,028 | 0      | +0,029 | 0      | +0,072 |

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'introduction des structures ioniques en méthode des états de spin.* Note (\*) de M. MAURICE JEAN, présentée par M. Louis de Broglie.

1° La méthode des états de spin dans sa forme actuelle (1) ne considère que des « fonctions d'état de spin » qui n'introduisent que le caractère « homopolaire » des liaisons, de telle sorte qu'elle néglige, comme la mésomérie, la possibilité de leur caractère « ionique ». Le but de cette Note est de montrer qu'il est possible d'obtenir des expressions simples pour les éléments de matrice qu'on est amené à calculer lorsqu'on fait intervenir des fonctions d'ondes tenant compte des structures ioniques.

2° Nous ne considérerons que des substances conjuguées constituées de N atomes apportant chacun un électron  $\pi$ . Les fonctions d'état de spin usuelles sont des déterminants de Slater construits en supposant chaque orbite atomique  $\pi$  occupée par un seul électron. Le caractère ionique d'une liaison  $a - b$  s'exprimera en introduisant de nouvelles fonctions d'état de spin dans lesquelles l'orbite  $a$  par exemple est inoccupée et l'orbite  $b$  occupée par deux électrons  $\pi$  de spin différents. La fonction d'ondes moléculaire  $\pi$  est alors une combinaison linéaire de toutes les fonctions d'état de spin dont on détermine les coefficients en résolvant l'équation séculaire classique. On est ainsi conduit à calculer des

(\*) Séance du 3 novembre 1948.

(1) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 175-177; C. VROELANT ET R. DAUDEL, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

éléments de matrice des types

$$(1) \quad (A|H|B) = \int \psi_A(x_1, \dots, x_N; n_1, \dots, n_N) H(x_1, \dots, x_N) \psi_B(x_1, \dots, x_N; n'_1, \dots, n'_N) d\tau_1 \dots, d\tau_N$$

et

$$(2) \quad (A|B) = \int \psi_A(x_1, \dots, x_N; n_1, \dots, n_N) \psi_B(x_1, \dots, x_N; n'_1, \dots, n'_N) d\tau_1 \dots, d\tau_N$$

où  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont deux fonctions d'état de spin,  $H$  l'hamiltonien du système des  $N$  électrons  $\pi$ ,  $x_i$  désigne l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin du  $i^{\text{ème}}$  électron et  $n_j$  l'ensemble des nombres quantiques caractérisant l'orbite  $j$ . Pour calculer (1) et (2) nous proposons de décomposer  $H$  en

$$(3) \quad H = \sum_{i=1}^N H_i,$$

où  $H_i$  n'opère que sur les  $x_i$ .

Ceci revient à supposer les termes d'interaction  $\sum_{k \neq i} \frac{e^2}{r_{ik}}$ , du  $i^{\text{ème}}$  électron avec les  $(N-1)$  autres, remplacés par un champ moyen ne dépendant que des coordonnées de l'électron considéré.  $\psi_A$  et  $\psi_B$  étant des sommes algébriques de produits d'orbitales atomiques il est alors possible de décomposer (1) et (2) en des sommes algébriques de produit d'intégrales des types

$$(I) \quad \int \Phi_a(x_i, n_i) H_i \Phi_b(x_i, n'_i) d\tau_i \quad \text{et} \quad (I') \quad \int \Phi_a(x_i, n_i) H_i \Phi_a(x_i, n'_i) d\tau_i$$

$$(II) \quad \int \Phi_a(x_i, n_i) \Phi_b(x_i, n'_i) d\tau_i \quad \text{et} \quad (II') \quad \int \Phi_a(x_i, n_i) \Phi_a(x_i, n'_i) d\tau_i$$

où  $\Phi_k$  désigne l'orbite  $\pi$  de l'atome  $K$ . Pour rester dans le cadre des approximations usuelles nous admettrons :

a. l'orthogonalité des fonctions de spin;

b. que (I) et (II) sont négligeables lorsque  $a$  et  $b$  ne sont pas deux atomes adjacents.

Les intégrales ci-dessus ne sont donc différentes de zéro que lorsque les deux orbitales qui y figurent ont mêmes nombres quantiques de spin. Grâce à la normalisation on a alors  $(II') \equiv 1$  et nous posons

$$(I) = \beta_{ab} \quad (I') = q_a \quad \text{et} \quad (II) = \Delta_{ab}.$$

Si l'on suppose les  $\Delta_{ab}^2$  négligeables, l'élément de matrice  $(A|H|B)$  s'exprime d'une manière générale comme somme de termes  $q$ ,  $\beta$ ,  $\beta\Delta$  et  $q\Delta$  et l'élément de matrice  $(A|B)$  comme somme de termes égaux à 1 ou aux  $\Delta_{ab}$ . On peut alors dresser un tableau des valeurs des éléments de matrice (1) et (2) suivant les différentes configurations de spin.

3° Lorsque tous les atomes sont de même nature, tous les  $\beta_{ab}$  sont égaux et il



en est de même pour les  $q_a$  et les  $\Delta_{ab}$ . Le nombre des paramètres arbitraires se réduit à 3. Il est d'ailleurs à noter que l'intégrale coulombienne  $Q$  et l'intégrale d'échange  $A$  de la mésomérie (ou des états de spin) ont alors pour expressions

$$(4) \quad Q = N_q \quad \text{et} \quad A = 2\beta\Delta.$$

Ces deux paramètres suffisent lorsqu'on ne tient pas compte des structures ioniques, car les éléments de matrice (1) ne font intervenir que les termes  $q$  et  $\beta\Delta$  et les termes  $\Delta$  qui n'apparaissent alors que par leurs carrés sont négligés dans (2).

4° Il est également à remarquer que les grandeurs (I) et (I') sont précisément celles qu'utilisent les orbitales moléculaires. Nous introduisons en plus les intégrales de recouvrement  $\Delta$  qui nous permettent de faire la liaison, grâce à (4) avec les grandeurs de la mésomérie (2). Notre méthode apparaît ainsi comme une synthèse des orbitales moléculaires et de la méthode des états de spin.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Relation entre  $p_k$  et polarisabilité mutuelle.*

*Applications biologiques.* Note (\*) de M. **RAYMOND DAUDEL**, présentée par M. Louis de Broglie.

Albert, Goldacre et Phillips (1) ont récemment insisté sur le fait que lorsqu'on place un substituant sur une molécule hétérocyclique azotée, la basicité de celle-ci augmente dans la mesure où la présence de ce substituant augmente la stabilité de l'ion basique par effet de résonance. Le raisonnement donné reste qualitatif et l'on peut lui donner une forme quantitative en disant : *dans la mesure où il existe une grande polarisabilité mutuelle entre l'azote hétérocyclique et le substituant.* Or la charge produite en un point B d'une certaine molécule où l'on vient de fixer un substituant par un hétéroatome placé en A donne une idée de la polarisabilité mutuelle qui existe entre A et B. On doit donc s'attendre à voir croître le  $p_k$  d'une base hétérocyclique substituée (2) en fonction de la charge en question.

Le tableau suivant compare cette charge avec le  $p_k$ .

*On observe bien dans chaque série une augmentation régulière du  $p_k$  avec ladite charge. Ce fait entraîne une augmentation du  $p_k$  avec la valeur absolue de la charge de l'azote hétérocyclique et celle de l'azote aminée au sein de chaque série.*

(2) Le Professeur Mulliken a attiré l'attention sur l'inconvénient qu'il y a de négliger l'intégrale  $\Delta$  en orbitales moléculaires au cours du Colloque sur *La liaison chimique* qui s'est tenu à Paris en 1948.

(\*) Séance du 15 novembre 1948.

(1) *Journal of the Chemical Society* (sous presse). Le manuscrit nous a été communiqué par les auteurs.

(2) Par un substituant répulsif non acide sans doute.

Charge créée  
par l'azote hétérocyclique  
sur l'atome  
où est placé le substituant

| Nom de la substance.              | Mésomérie ( <sup>2</sup> ). | Orbitales moléculaires ( <sup>4</sup> ). | $p_k$ ( <sup>3</sup> ). |
|-----------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------|
| 3 Amino pyridine.....             | +0,000                      | +0,053                                   | 5,98                    |
| 2       ".....                    | +0,075                      | +0,151                                   | 6,86                    |
| 4       ".....                    | +0,075                      | +0,178                                   | 9,17                    |
| 8 Amino quinoléine.....           | +0,000                      | -0,003                                   | 3,99                    |
| 3       ".....                    | +0,000                      | +0,022                                   | 4,95                    |
| 5       ".....                    | +0,042                      | +0,042                                   | 5,46                    |
| 6       ".....                    | +0,000                      | +0,011                                   | 5,63                    |
| 7       ".....                    | +0,040                      | +0,053                                   | 6,65                    |
| 2       ".....                    | +0,080                      | +0,211                                   | 7,34                    |
| 4       ".....                    | +0,070                      | +0,228                                   | 9,17                    |
| 1 Amino acridine.....             | +0,000                      | -0,014                                   | 4,40                    |
| 3       ".....                    | +0,000                      | +0,001                                   | 5,88                    |
| 4       ".....                    | +0,020                      | +0,063                                   | 6,04                    |
| 2       ".....                    | +0,052                      | +0,075                                   | 8,04                    |
| 5       ".....                    | +0,092                      | +0,305                                   | 9,99                    |
| 3 Amino 6-7 benzoquinoléine.....  | +0,000                      | -  | 3,84                    |
| 4       ".....                    | +0,066                      | -  | 8,75                    |
| 4' Amino 5-6 benzoquinoléine..... | +0,000                      | -  | 4,02                    |
| 3'       ".....                   | +0,024                      | -  | 4,10                    |
| 4       ".....                    | +0,056                      | -  | 7,99                    |
| 7 Amino 3-4 benzacridine.....     | +0,000                      | -  | 5,03                    |
| 8       ".....                    | +0,050                      | -  | 6,51                    |
| 5       ".....                    | +0,072                      | -  | 8,41                    |
| 7 Amino 1-2 benzacridine.....     | +0,000                      | -  | 4,05                    |
| 8       ".....                    | +0,048                      | -  | 5,97                    |
| 5       ".....                    | +0,075                      | -  | 8,13                    |

Mais cette loi cesse d'être valable quand on passe d'une série à une autre, comme le montre le tableau ci-dessous :

| Nom de la substance | Charge de l'azote ( <sup>4</sup> ) | $p_k$ ( <sup>3</sup> ) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------|
| Pyridine.....       | -0,586                             | 5,23                   |
| Isoquinoléine.....  | -0,594                             | 5,33                   |
| Quinoléine.....     | -0,633                             | 4,94                   |
| Acridine.....       | -0,706                             | 5,60                   |

(<sup>2</sup>) M. MARTIN, *Comptes rendus* (sous presse), d'après R. DAUDEL et M. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. de France*, 15, 1948, p. 559.

(<sup>4</sup>) COULSON et LONGUET HIGGINS, *Revue Scientifique*, 83, 1947, p. 929. Quoique trop grandes, ces valeurs donnent une meilleure évaluation relative des polarisabilités mutuelles.

(<sup>3</sup>) Tous les  $p_k$  sont pris dans l'article cité de Albert, Goldacre et Phillips.

ce qui montre bien que le facteur charge n'est pas le plus fondamental et que l'effet de stabilisation est sans doute le plus important.

Étant donné que l'on a montré <sup>(6)</sup> une relation entre pouvoir bactéricide et  $p_k$ , on peut établir une relation entre le pouvoir bactéricide et les charges envisagées plus haut.

On observe une relation qui présente beaucoup d'analogie avec celle existant entre charge et pouvoir cancérigène, ce qui permet de penser qu'on pourrait établir une relation entre le  $p_k$  des bases polycycliques et leur pouvoir cancérigène.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Titration potentiométrique du nitrate de plomb par la soude*. Note (\*) de MM. MAX GELOSO et JACQUES FAUCHERRE, présentée par M. Paul Pascal.

La précipitation des nitrates basiques de plomb par action de la soude sur une solution de nitrate neutre a fait l'objet de nombreuses études, mais un accord définitif n'est pas encore intervenu sur la formule de ces sels [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)]. Nombre d'auteurs ont déterminé la composition des précipités en examinant les variations des propriétés de la solution surnageante pendant les opérations de titrage. En particulier, on admet que, lorsqu'il y a variation brusque de la concentration en ions  $H^+$  ou de celle des cations métalliques en solution, cette variation correspond à un composé défini. C'est ainsi que les courbes de titrage exprimant les variations du pH et de la concentration en plomb de la solution en fonction du nombre d'équivalents de soude, révèlent de brusques sauts de potentiel dont les abscisses correspondent exactement à 1 et 1,5 équivalent d'alcali.

Nous avons préparé une série de flacons paraffinés contenant un volume constant (100 cm<sup>3</sup>) de nitrate de plomb pur 0,05 M, la soude 2,5 N (<sup>5</sup>) est introduite goutte à goutte sous un fort barbotage d'azote afin d'éviter une trop grande concentration locale du réactif (<sup>6</sup>); l'équilibre solide-solution était atteint après 24 heures d'agitation énergique. Sur chaque solution, nous avons effectué les mesures suivantes :

1° Mesure du pH à l'électrode de verre, effectuée très rapidement sous barbotage d'azote afin d'éviter autant que possible la carbonatation.

---

(<sup>6</sup>) ALBERT et all., *British Journal of Experimental Pathology*, 23, 1942, p. 95.

(\*) Séance du 15 novembre 1948.

(<sup>1</sup>) A. BERTON, *Bull. Soc. Chim.*, 3-4, 1947, p. 289.

(<sup>2</sup>) H. GUITER, *Id.*, 1-2, 1946, p. 60.

(<sup>3</sup>) J. BYE, *Id.*, 3-4, 1947, p. 198.

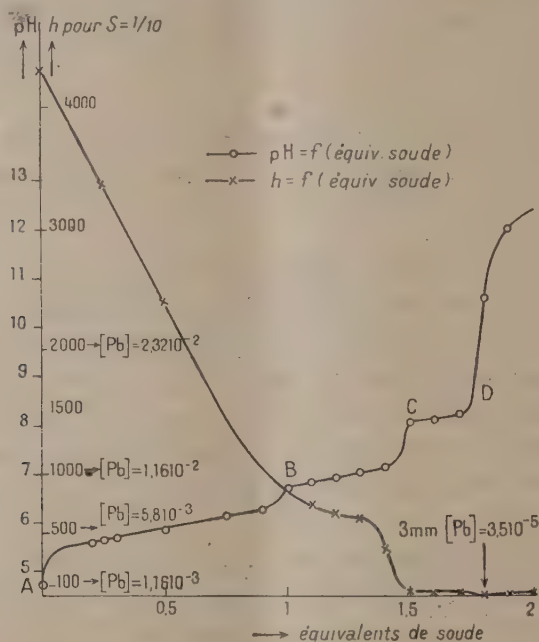
(<sup>4</sup>) J. BYE, *Id.*, 3-4, 1947, p. 205.

(<sup>5</sup>) Dans ces conditions l'augmentation de volume est négligeable.

(<sup>6</sup>) Toutes précautions contre le CO<sub>2</sub> de l'air ont été prises.



2° Mesure au polarographe de la teneur en plomb total. Dans ce but, on prélève 15<sup>cm³</sup> de chaque solution préalablement filtrée, on ajoute 3<sup>cm³</sup> de lessive de soude 10 N, 2<sup>cm³</sup> de sulfite de soude saturé et 5<sup>cm³</sup> de gélatine à 2 ‰. Le dosage polarographique du plomb donne dans ces conditions des résultats très satisfaisants. Désignons par  $h$  les hauteurs des paliers obtenus au polarographe, proportionnelles à la concentration du plomb en solution.



On observe un parallélisme certain dans l'allure générale des deux courbes  $pH = f(\text{équivalents soude})$  et  $h = f(\text{équivalents de soude})$  et notamment l'identité des abscisses des différents sauts de potentiel. A chaque portion de courbe correspond un aspect caractéristique du précipité :

1° Portion AB : coexistence du sel soluble d'origine et du nitrate *diplom-bique*  $(NO_3)_2Pb$ ,  $Pb(OH)_2$  à l'état pur en B <sup>(7)</sup>; précipité cristallin très volumineux et léger, solubilité de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-3}$  atome Pb/litre.

2° Portion BC : coexistence de deux sels peu solubles nitrate *diplom-bique* et nitrate *tétraplombique*  $(NO_3)_2Pb$ ,  $3Pb(OH)_2$  à l'état pur en C; précipité granuleux, peu volumineux, assez léger; solubilité de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  atome Pb/litre.

3° Portion CD : coexistence du nitrate *tétraplombique* et d'un sel plus

(7) Nous expliquerons ailleurs pourquoi le point de *rebroussement* B, à partir duquel une nouvelle phase apparaît, doit être choisi comme point d'équivalence.

basique mal défini <sup>(8)</sup>; précipité peu volumineux, très fin et lourd. Au delà de D : redissolution du précipité sous forme de plombite  $\text{PbO}_2\text{H}^-$ . Conformément à de nombreux auteurs aucun point remarquable ne semble révéler la formation de l'hydroxyde.

D'autre part, lorsque les précipitations ont lieu dans un milieu contenant un corps à fort poids moléculaire comme la gélatine <sup>(9)</sup>, les points d'équivalence se situent en deçà des points théoriques. Un phénomène se produit en présence d'un électrolyte étranger indifférent comme  $\text{NO}_3\text{K}$ , 1 N. L'interprétation de courbes de titrage, basée sur la position des points d'équivalence, doit donc être prudente. Nous étudierons dans un travail ultérieur le rôle de la force ionique du milieu.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés des arsénates de cuivre en relation avec leurs préparations.* Note de M. **ROBERT MAS**, présentée par M. Paul Lebeau.

Après avoir établi le diagramme d'équilibre du système  $\text{As}_2\text{O}_5\text{—OCu—OH}_2$  à la température ordinaire <sup>(1)</sup> et défini les domaines d'existence des sels  $2\text{As}_2\text{O}_5\cdot\text{OCu}\cdot 5\text{OH}_2$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5\cdot\text{OCu}\cdot 7\text{OH}_2$  ( $\text{pH} < 1$ ),  $\text{As}_2\text{O}_5\cdot 2\text{OCu}\cdot 3\text{OH}_2$  ( $\text{pH} < 2,8$ ),  $\text{As}_2\text{O}_5\cdot 3\text{OCu}\cdot 4\text{OH}_2$  ( $2,8 < \text{pH} < 3,2$ ),  $\text{As}_2\text{O}_5\cdot 4\text{OCu}\cdot \text{OH}_2$  ( $\text{pH} > 3,2$ ),  $2\text{As}_2\text{O}_5\cdot 5\text{OCu}\cdot 10\text{OH}_2$  (métastable) ( $2,8 < \text{pH} < 4,6$ ), nous avons voulu tenter d'expliquer les échecs des auteurs qui avaient voulu préparer à froid les divers arsénates de cuivre par double décomposition.

Dans ce but, nous avons procédé à des essais systématiques de précipitation en milieux de pH variés, en ajoutant à des solutions de divers sels de cuivre : chlorure, sulfate ou nitrate, amenées au pH 1 par addition d'acide arsénique, des quantités croissantes de solutions de soude, de potasse ou d'ammoniaque. L'analyse des diverses phases solides qui précipitaient successivement nous a permis d'établir les résultats suivants :

1° *Chlorure de cuivre et soude.* — Le biarséniate pentacuprique qui commence à précipiter à pH 2,6 se transforme presque aussitôt en sel double :  $2\text{As}_2\text{O}_5\cdot 5\text{OCu}\cdot \text{ClNa aq}$ . Ce dernier sel se forme immédiatement pour des pH supérieurs à 5; au delà de pH 7 l'hydroxyde de cuivre apparaît.

Des résultats comparables sont obtenus avec la potasse et l'ammoniaque.

2° *Sulfate de cuivre et soude.* — Pour des pH compris entre 2,8 et 4,6, le biarséniate pentacuprique qui précipite est encore stable; les solutions de pH

<sup>(8)</sup> Ce sel pourrait être  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}\cdot 9\text{Pb}(\text{OH})_2$ , soupçonné par Berton. Aucun point caractéristique ne permet de conclure à la formation des sels  $3(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (J. Bye et A. Berton) ou  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ ,  $2\text{Pb}(\text{OH})_2$  (J. Bye).

<sup>(9)</sup> Nécessaire pour avoir des courbes correctes (suppression des maxima).

<sup>(1)</sup> H. GUÉRIN et R. MAS, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1615-1616.

compris entre 4,6 et 7 fournissent des sels doubles du type



mais avec des solutions plus basiques il apparaît de l'hydroxyde de cuivre. La potasse agit d'une façon analogue.

3° *Sulfate de cuivre et ammoniacque.* — L'arséniate bicuprique, qui se forme dès que le pH de la solution atteint la valeur 2, reste stable si le pH est maintenu inférieur à 2,8; pour des pH compris entre 2,8 et 5, il se transforme en biarséniate pentacuprique qui, laissé au contact des eaux-mères, fournit à son tour, d'autant plus rapidement que le milieu est moins acide, un sel double :  $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCu} \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \text{aq}$ . Au delà de pH 5, l'arséniate bicuprique donne un arséniate de cuivre dont la composition répond à la formule  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCu} \cdot 5\text{OH}_2$ , identique à celle de la *cornwallite*, minéral dont la synthèse minéralogique n'avait pas été faite jusqu'ici. En présence de solutions très ammoniacales (plus de 24<sup>g</sup>,6 de  $\text{NH}_3$  par litre), cet arséniate de cuivre se transforme en un sel double :  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{OCu} \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \text{aq}$ .

4° Signalons, d'autre part, que des essais de double décomposition entre le nitrate de cuivre et les divers arséniates de calcium conduisent *après des temps très longs* aux différents arséniates de cuivre caractérisés dans le diagramme.

Ces essais montrent la tendance marquée qu'ont les arséniates à fournir des sels complexes avec les chlorures alcalins (du type des chloroapatites arséniées), et des sels doubles de constitution plus ou moins complexe avec les éléments alcalins.

Quant aux préparations des divers arséniates de cuivre, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

Par double décomposition entre les arséniates alcalins et les sels de cuivre : chlorure, sulfate ou nitrate, on ne pourra donc préparer ni les arséniates tétra et tricupriques dont les domaines d'existence se superposent à ceux des sels doubles ou du biarséniate pentacuprique, qui apparaissent les premiers, ni les arséniates acides dont les zones de stabilité sont caractérisées par des pH trop faibles.

Seuls, le biarséniate pentacuprique et, dans des conditions tout à fait particulières : précipitation de solutions de sels de cuivre par l'ammoniacque dans des limites de pH très restreintes, pH de 2 à 2,8, l'arséniate bicuprique peuvent être aussi obtenus.

On préparera donc plus facilement les arséniates de cuivre, en faisant agir dans des proportions calculées à partir du diagramme d'équilibre, de l'acide arsénique soit sur de l'hydroxyde de cuivre, soit sur de l'arséniate tétracuprique, ce dernier sel, qui constitue le produit de l'hydrolyse des divers arséniates de cuivre, se formant très facilement dans les doubles décompositions *à chaud*.



MÉTALLOGRAPHIE. — *La structure et l'oxydation des surfaces d'aluminium polies électrolytiquement*. Note de M. HEINZ RAETHER, présentée par M. Albert Portevin.

Dans un précédent travail nous avons montré par diffraction électronique<sup>(1)</sup> que la surface d'un métal polie électrolytiquement selon la méthode de Jacquet<sup>(2)</sup> est privée de son derme écroui et ainsi montre la structure de l'intérieur du métal. Quant à la topographie de la surface, celle-ci est faiblement ondulée et possède une rugosité qui ne dépasse pas quelques distances inter-atomiques. Cette planéité à l'échelle atomique s'exprime dans le diagramme de diffraction par le phénomène de réfraction.

Mais récemment plusieurs auteurs<sup>(3)</sup> ont publié un résultat différent : la surface d'aluminium polie électrolytiquement serait couverte d'une couche d'alumine caractérisée par un diagramme à larges anneaux.

Aussi nous avons repris l'étude de diffraction électronique des monocristaux d'aluminium polis électrolytiquement et examiné leur oxydation en comparant les diagrammes de diffraction par réflexion et le potentiel de dissolution, qui est, d'après les travaux de Chaudron, Lacombe et Morize<sup>(4)</sup> un indicateur sensible à l'oxydation de ce métal.

Cette étude confirmant les premiers résultats de l'auteur et ses collaborateurs<sup>(1)</sup> donne les résultats suivants : les échantillons d'aluminium (99,995 %) monocristallins, sortis du bain de polissage [acide perchlorique-anhydride acétique 1:3, température  $< 22^{\circ}\text{C}$  <sup>(2)</sup>], rincés à l'acétone et à l'alcool et immédiatement transportés dans l'appareil, donnent le diagramme de diffraction d'aluminium monocristallin très contrasté, formé des taches allongées et des lignes de Kikuchi. La valeur du potentiel de dissolution est  $-1180 \pm 60 \text{ mV}$ , en accord avec celui mesuré par Morize<sup>(4)</sup> ( $-1200 \text{ mV}$  environ). Nous n'avons jamais observé des anneaux d'alumine. Sur 40 expériences, seuls deux échantillons n'ont donné qu'un diagramme à fond continu, sans anneaux d'alumine.

Si les cristaux polis électrolytiquement sont exposés à l'air, sec ou humide, au moins un mois, l'image de diffraction reste la même, mais le contraste entre

---

(1) W. KRANERT, K. H. LEISE et H. RAETHER, *Z. f. Physik*, **122**, 1944, p. 248; H. RAETHER, *Métaux et Corr.*, **22**, 1947, p. 2.

(2) *Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications*, Saint-Germain-en-Laye, 1948.

(3) L. DE BROUCKERE, *J. Inst. Mét.*, **71**, 1945, p. 137; J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1102; voir aussi la discussion par P.-A. JACQUET, *Mét. et Corr.*, **23**, 1948, p. 12.

(4) *C. R. des Journées des États de Surfaces*, Paris, 1945, p. 242; P. MORIZE, *Mét. et Corr.*, **23**, 1947, p. 71.

les taches et le fond est diminué. La couche d'alumine qui se forme est donc tellement mince que le diagramme du monocristal reste bien visible et qu'elle ne donne pas son propre diagramme.

Nous avons couvert les échantillons polis électrolytiquement par des couches d'alumine d'une épaisseur contrôlable de 10 à 100 Å, à l'aide d'oxydation anodique. Par comparaison avec les échantillons couverts d'une couche naturelle d'alumine formée sur les surfaces monocristallines d'aluminium, nous avons déduit l'épaisseur de cette couche naturelle : elle est de 30 à 50 Å au bout de 40 jours.

Quand après polissage on plonge l'échantillon d'aluminium dans l'eau distillée, il se forme après quelques jours une couche d'épaisseur supérieure à 80 Å qui masque le diagramme d'aluminium monocristallin et qui donne parfois un diagramme d'alumine à larges anneaux.

Le potentiel de dissolution des échantillons, exposés à l'air une dizaine de jours (épaisseur de la couche d'alumine 30-50 Å, diagramme d'aluminium bien visible), est  $760 \pm 50$  mV. On obtient la même valeur sur les surfaces couvertes par des couches d'alumine plus épaisses (80-100 Å). Il s'ensuit que le potentiel de dissolution monte de  $-1200$  mV à  $-760$  mV environ pendant que la couche d'alumine croît jusqu'à 50 Å à peu près; en même temps le diagramme de diffraction (Al monocristallin) ne montre qu'une augmentation d'intensité du fond continu. Si l'épaisseur dépasse 50 Å environ<sup>(5)</sup>, le potentiel reste à peu près constant (760 mV), mais le fond continu croît jusqu'à ce que le diagramme d'aluminium monocristallin ait disparu (épaisseur de la couche d'alumine 80 Å environ).

On peut enlever la couche d'alumine en attaquant la surface oxydée par le bain phospho-chromique<sup>(6)</sup>. Ainsi une surface qui était couverte d'une couche d'alumine suffisamment épaisse ( $> 80$  Å) pour masquer le diagramme d'aluminium monocristallin, donne après cette attaque le diagramme d'aluminium. Le fait que les taches d'interférence gardent la longueur qu'elles avaient avant l'oxydation montre que le bain n'enlève vraiment que l'alumine sans changer la microgéométrie de la surface à l'échelle atomique.

Au sujet de l'état chimique de la surface d'aluminium après le polissage dans le bain perchlorique-acétique, la diffraction électronique ne peut pas discerner sur la surface polie une couche d'alumine ou de molécules adsorbées dont l'épaisseur serait de quelques dizaines d'Å. La mesure du potentiel de dissolution, bien que très sensible dans cette région à des variations d'épaisseur de cet ordre de la couche d'oxyde, ne permet pas, toutefois, de décider si le potentiel initial de  $-1200$  mV environ correspond vraiment à l'aluminium nu.

---

(5) WIEDERHOLT, DUFFEK et VOLMER, *Korr. u. Metallschutz.*, 18, 1942, p. 37.

(6) Une telle épaisseur de couche peut être obtenue par l'oxydation anodique.

Ces résultats ne sont plus valables pour d'autres bains de polissage. Ainsi avec un mélange phospho-chromique, la diffraction électronique, comme le potentiel de dissolution, montrent que la couche superficielle d'oxyde, immédiatement après polissage, a une épaisseur de 50 à 80 Å (diagramme d'aluminium juste visible, pas d'anneau d'alumine, potentiel 760 mV).

Des discussions plus détaillées seront présentées dans un autre recueil.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les charbons de la région de Contrexéville*. Note de M. **HENRI GUÉRIN** et M<sup>me</sup> **MARTHE BASTICK**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les combustibles solides de la région de Contrexéville, insérés dans des terrains du keuper (trias) et classés, de ce fait, comme lignites par l'Administration des mines, sont considérés par Ricour <sup>(1)</sup> comme des houilles triasiques, de formation allochtone, constituées essentiellement par du vitrain. Très riches en soufre et en matières minérales, ces charbons, surtout utilisés en période de crise, ne semblent pas avoir été, jusqu'ici, étudiés au point de vue chimique. Il nous a paru intéressant de combler cette lacune afin de tenter de préciser leur nature.

Le gisement en question étant assez étendu, nous avons examiné cinq échantillons, provenant soit de mines exploitées, c'est-à-dire, Saint-Menge, Gemmelaincourt et Contrexéville, soit d'un sondage effectué à La Vacheresse. Deux prélèvements ont été opérés à Gemmelaincourt, où la veine affleure par endroits la surface du sol : (A) en profondeur, (B) au sommet du dôme de la veine.

Sur chacun des échantillons, nous avons procédé notamment aux essais suivants : analyse immédiate, selon les normes en vigueur, détermination de la composition élémentaire : carbone et hydrogène à la grille, soufre et azote suivant les méthodes d'Eschka <sup>(2)</sup> et de Kjeldahl, extraction par les solvants et par la soude à 5 %, pyrogénéation dans le vide selon la méthode de Lebeau.

En ce qui concerne ce dernier essai, une détermination effectuée sur l'un des charbons dont on avait éliminé la plus grande partie des matières minérales, a montré que la présence de celles-ci, pourtant en grandes proportions, ne perturbait pas sensiblement les courbes obtenues, à la condition de faire abstraction du dégagement d'hydrogène sulfuré.

La plupart des résultats obtenus exprimés, sauf indication contraire, par rapport aux charbons exempts de matières minérales, figurent dans les tableaux ci-joints et permettent de formuler les conclusions suivantes :

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 111-113.

<sup>(2)</sup> H. GUÉRIN et M<sup>lle</sup> MOREAU, *Chimie et Industrie*, 60, 1948, p. 339.



TABLEAU I. — *Résultats des essais d'analyses immédiate et élémentaire.*

|                      | OH <sub>2</sub><br>sur<br>brut<br>(%). | Cendres<br>sur<br>sec<br>(%). | S<br>sur<br>sec<br>(%). | Matières<br>volatiles<br>(%). | C<br>(%). | H<br>(%). | Rapport<br>C<br>H<br>(%). | N<br>(%). | Extrait<br>alcool-<br>benzène<br>(%). | Matières<br>humiques<br>(%). | P. C.<br>(cal/g). |
|----------------------|--|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------|
| Saint-Menge.....     | 13                                     | 34,1                          | 12,75                   | 39,6                          | 77,2      | 5,5       | 14,0                      | 1,4       | 8,5                                   | 0,9                          | 7750              |
| Gemmellaincourt A... | 12,2                                   | 21,2                          | 7,9                     | 41,4                          | 83,1      | 5,5       | 15,1                      | 1,4       | 7,4                                   | 0,7                          | 7700              |
| Gemmellaincourt B... | 17,9                                   | 21,5                          | 3,55                    | 36                            | 77,5      | 5,3       | 14,6                      | 1,4       | 6,2                                   | 0,8                          | 7400              |
| Contrexéville.....   | 16                                     | 17,5                          | 6                       | 38                            | 79,6      | 5,4       | 14,7                      | 1,3       | 5,8                                   | 0,4                          | 7750              |
| La Vacheresse.....   | 13,3                                   | 38,9                          | 6,6                     | 38,4                          | 78,0      | 5,6       | 13,9                      | 1,9       | 6,0                                   | 1,1                          | 7700              |

TABLEAU II. — *Résultats des essais de pyrogénéation.*

|                      | % des gaz de pyrogénéation. |      |                   |                   |  | Température à laquelle<br>il se dégage le maximum. |                        |     |
|----------------------|-----------------------------|------|-------------------|-------------------|--|--|------------------------|-----|
|                      | H <sub>2</sub> .            | CO.  | CH <sub>4</sub> . | CO <sub>2</sub> . | Gaz oxygénés<br>(CO + CO <sub>2</sub> ). | Gaz.   | de<br>H <sub>2</sub> . | CO. |
| Saint-Menge.....     | 60,5                        | 21   | 10,4              | 4,1               | 12,8                                     | 700  | 700                    | 600 |
| Gemmellaincourt A... | 67                          | 14,5 | 11,8              | 3,8               | 11,0                                     | 600  | 600                    | 600 |
| Gemmellaincourt B... | 66,7                        | 16,9 | 5,4               | 7,6               | 16,1                                     | 600  | 700                    | 600 |
| Contrexéville.....   | 65,5                        | 21,3 | 7,6               | 3,4               | 14,2                                     | 700  | 700                    | 700 |
| La Vacheresse.....   | 66                          | 17   | 9                 | 4,1               | 12,8                                     | 700  | 700                    | 600 |

Les divers échantillons présentent des caractères très voisins qui démontrent l'homogénéité de cette lentille de charbon. Certains d'entre eux : rapport carbone-hydrogène, teneur en hydrogène des gaz de pyrogénéation, réaction alcaline des goudrons, pouvoir calorifique tendraient effectivement à classer ces charbons parmi les houilles; certains autres, tels que leur teneur en acides humiques, l'impossibilité d'obtenir un culot de coke, le pourcentage élevé de gaz oxygénés (CO + CO<sub>2</sub>) dans les gaz de pyrogénéation, la température à laquelle, durant ce dernier essai, le dégagement de l'oxyde de carbone est maximum, et surtout celle à laquelle le dégagement gazeux total atteint 10<sup>cm</sup> par gramme, montrent qu'ils diffèrent nettement des combustibles classés parmi les houilles et qu'ils doivent être, en conséquence, considérés comme intermédiaires entre les lignites et les houilles tout en restant plus proches de celles-ci.

L'échantillon B de Gemmellaincourt, prélevé au voisinage de la surface du sol apparaît comme nettement oxydé par rapport à l'échantillon A : ses teneurs en soufre et en matières volatiles d'une part, son pouvoir calorifique d'autre part sont plus faibles, tandis que le pourcentage des gaz oxygénés produits pendant la pyrogénéation est plus élevé. L'oxydation n'a pas sensiblement changé la teneur des gaz en hydrogène, alors que le pourcentage de méthane a considérablement diminué.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Empêchement stérique dans la réaction de Pfitzinger sur les cétones dérivées des éthers crésyliques*. Note de M<sup>lle</sup> MONIQUE DE CLERCQ et M. BUU HOÏ, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la réaction de Pfitzinger est très sensible à l'empêchement stérique, et que par exemple, les alcoylarylcétones  $R_nCH_2COAr$  avec  $n > C_2H_5$  ne réagissent pratiquement pas avec les isatines (<sup>1</sup>). Le présent travail concerne l'action de l'isatine et de la bromo-5 isatine sur des cétones dérivées des éthers des trois crésols. Dans les conditions expérimentales choisies (48 heures de réaction), nous avons fait les constatations suivantes :

1° *Dérivés de l'o. crésol*. — a. Les cétones ci-dessous ont réagi :

|                                    |  |  |
|------------------------------------|--|--|
| Méthyl-3 méthoxy-4 acétophénone    | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_3$ .       |  |
| » propiophénone                    | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_2H_5$ .     |  |
| » butyrophénone                    | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_3H_7$       | É <sub>13</sub> 168-171° (semicarb. F 168°). |
| » phénacétophénone                 | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_2C_6H_5$   | É <sub>15</sub> 270° (semicarb. F 191°).     |
| Méthyl-3 éthoxy-4 acétophénone     | (4) $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_3$       | É <sub>15</sub> 154° (semicarb. F 215°).     |
| » propiophénone                    | (4) $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_2H_5$     | É <sub>15</sub> 176° (semicarb. F 168°).     |
| » butyrophénone                    | (4) $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_3H_7$     | É 284-286° (semicarb. F 174°).               |
| » phénacétophénone                 | (4) $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_2C_6H_5$ | É <sub>15</sub> 244°, F 100°.                |
| Méthyl-3 butoxy-4 acétophénone     | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_3$       | É <sub>13</sub> 170-175° (semicarb. F 192°). |
| » propiophénone                    | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_2H_5$     | É <sub>13</sub> 186-188° (semicarb. F 165°). |
| » butyrophénone                    | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_3H_7$     | É <sub>13</sub> 200° (semicarb. F 160°).     |
| » phénacétophénone                 | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_2C_6H_5$ | É <sub>13</sub> 245° (semicarb. F 186°).     |
| Méthyl-3 isoamyloxy-4 acétophénone | (4) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_3$    | É <sub>13</sub> 174-177°.                    |

b. Les cétones suivantes n'ont pas réagi sensiblement, ce qui montre l'influence défavorable exercée par un radical lourd ramifié, même en position para :

|                                     |   |   |
|-------------------------------------|---|---|
| Méthyl-3 isoamyloxy-4 propiophénone | (4) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_2H_5$     | É <sub>13</sub> 187°                    |
| » butyrophénone                     | (4) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COC_3H_7$     | É <sub>13</sub> 197° (semicarb. F 139°) |
| » phénacétophénone                  | (4) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(3)}COCH_2C_6H_5$ | É <sub>15</sub> 255-260°                |

2° *Dérivés du m. crésol*. — a. Les cétones suivantes de cette série ont réagi :

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| Méthyl-2 méthoxy-4 acétophénone   | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_3$         |   |
| » propiophénone                   | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COC_2H_5$       |   |
| » phénacétophénone                | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_2C_6H_5$   | É <sub>15</sub> 220-225° F 76° (semicarb. F 146°) |
| Méthyl-2 propoxy-4 acétophénone   | (4) $C_3H_7O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_3$       | É <sub>18</sub> 180-184° (semicarb. F 173°)       |
| » propiophénone                   | (4) $C_3H_7O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COC_2H_5$     | É <sub>13</sub> 187°                              |
| » phénacétophénone                | (4) $C_3H_7O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_2C_6H_5$ | É <sub>20</sub> 254-260°                          |
| Méthyl-2 isobutoxy-4 acétophénone | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_3$       | É <sub>13</sub> 155-165°                          |
| Méthyl-2 butoxy-4 acétophénone    | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_{(2)}COCH_3$       | É <sub>13</sub> 172-178° (semicarb. F 168°)       |

(<sup>1</sup>) BUU-HOÏ et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 123, 134; BUU-HOÏ et R. ROYER, *ibid.*, p. 374; R. ROYER, *Thèse Doctorat ès Sciences* (Paris, 1946), p. 21; BUU-HOÏ et N. HOAN, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 67, 1948, p. 309.

b. Les cétones suivantes *n'ont pas sensiblement réagi*, ce qui montre l'encombrement supplémentaire apporté par le groupe méthyle en ortho :

|                                 |   |                          |
|---------------------------------|---|--------------------------|
| Méthyl-2 butoxy-4 propiophénone | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_2H_5$        | $E_{15} 190-193^{\circ}$ |
| » méthoxy-4 butyrophénone       | (4) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_3H_7$          | $E 270^{\circ}$          |
| » propoxy-4 »                   | (4) $C_3H_7O.C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_3H_7$        | $E_{13} 197-199^{\circ}$ |
| » butoxy-4 »                    | (4) $C_4H_9O.C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_3H_7$        | $E_{18} 205^{\circ}$     |
| » isobutoxy-4 phénacétophénone  | (4) $i.C_4H_9O.C_6H_5(CH_3)_2.CO.CH_2.C_6H_5$ | $E_{13} 246-256^{\circ}$ |
| » butoxy-4 phénacétophénone     | (4) $C_4H_9O.C_6H_5(CH_3)_2.CO.CH_2.C_6H_5$   | $E_{23} 280-285^{\circ}$ |

### 3° Dérivés du p. crésol. — a. Cétones ayant réagi :

|                                  |   |                          |
|----------------------------------|---|--------------------------|
| Méthyl-5 méthoxy-2 propiophénone | (2) $CH_3O.C_6H_3(CH_3)_{(5)}.CO.C_2H_5$      |                          |
| » isoamyloxy-2 acétophénone      | (2) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(5)}.CO.CH_3$   | $E_{60} 170-175^{\circ}$ |
| » isoamyloxy-4 propiophénone     | (2) $C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(5)}.CO.C_2H_5$ | $E_{60} 180-185^{\circ}$ |

b. Cétone *n'ayant pas réagi* : méthyl-5 isoamyloxy-2 butyrophénone  
 $(12) C_5H_{11}O.C_6H_3(CH_3)_{(5)}.CO.C_3H_7$   $E_{13} 150^{\circ}$ .

4° Nouveaux dérivés quinoléiques. — Voici quelques-uns des *acides cinchoniques* obtenus, ainsi que les *quinoléines* qui en dérivent par décarboxylation :

Acides (méthyl-3'anisyl)-2 cinchoninique (F 224°, quinoléine F 113°); bromo-6 (méthyl-3'anisyl) (F 254°, quinoléine F 171°); méthyl-3 (méthyl-3'anisyl) (F 284°, quinoléine F 117°); méthyl-3 bromo-6 (méthyl-3'anisyl) (F 308°, quinoléine F 172°); éthyl-3 (méthyl-3'anisyl) (F 297°, quinoléine F 88°); phényl-3 (méthyl-3'anisyl) (F 303°, quinoléine F 113°); phényl-3 bromo-6 (méthyl-3'anisyl) (F 294°, quinoléine F 135°); (méthyl-3'phénétyle) (F 222°, quinoléine F 126°); bromo-6 (méthyl-3'phénétyle) (F 263°, quinoléine F 175°); méthyl-3 (méthyl-3'phénétyle) (F 278°, quinoléine F 86°); éthyl-3 (méthyl-3'phénétyle) (F 273°); phényl-3 (méthyl-3'phénétyle) (F 287°) (méthyl-3'butoxyphényl-4') (F 190°, quinoléine F 113°); méthyl-3 (méthyl-3'butoxy-4') (F 265°); éthyl-3 (méthyl-3'butoxyphényl-4') (F 244°); (méthyl-3'isoamyloxyphényl-4') (F 220°, quinoléine F 139°); (méthyl-2'anisyl) (F 215°); bromo-6 (méthyl-2'anisyl) (F 225°, quinoléine F 126°); méthyl-3 (méthyl-2'anisyl) (F > 322°); méthyl-3 bromo-6 (méthyl-2'anisyl) (F > 322°, quinoléine F 175°); phényl-3 (méthyl-2'anisyl) (F 309°); phényl-3 bromo-6 (méthyl-2'anisyl) (F > 322°); (méthyl-2'propoxyphényl-4') (F 190°); méthyl-3 (méthyl-2'propoxyphényl-4') (F 272°); phényl-3 (méthyl-2'propoxyphényl-4') (F 290°); (méthyl-2'isobutoxyphényl-4') (F 195°); méthyl-3 (méthyl-5'méthoxyphényl-2') (F 312°); (méthyl-5'isoamyloxyphényl-2') (F 278°); méthyl-3 (méthyl-5'isoamyloxyphényl-2') 2 cinchoninique (F > 312°). Certains des corps ainsi préparés font l'objet d'études physiologiques; de plus amples détails seront donnés ailleurs. (Thèse de l'un de nous : M. D. C.).

CHIMIE ORGANIQUE. — *La sulfonation du mésodiphénylanthracène.*

Note (\*) de MM. ANDRÉ ÉTIENNE et RENÉ HEYMES, présentée par M. Charles Dufraisse.

La préparation de dérivés sulfonés du mésodiphénylanthracène a été envisagée en vue d'obtenir des corps solubles dans l'eau, susceptibles d'être photo-oxydables et de présenter la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.



La sulfonation du diphenyl-9.10 anthracène a été essayée, à des températures comprises entre 100 et 130°, avec de l'acide sulfurique chargé en oléum (0 à 9 % de  $\text{SO}_3$ ), au sein de l'acide acétique contenant 10 % de son anhydride. Dans ces conditions, on obtient un mélange de trois acides sulfoniques : l'un mono et les deux autres disulfoniques, leurs proportions relatives variant avec les conditions opératoires (concentration des réactifs, température et temps de réaction). La séparation est aisée. On traite par l'eau saturée de chlorure de sodium; l'insoluble, à chaud, est constitué par le monosulfonate de sodium et la solution par les deux disulfonates que l'on sépare ensuite en utilisant leurs différences de solubilité dans l'eau.

Ces acides mono et disulfoniques sont des acides forts. Ils sont capables, en solution aqueuse, de déplacer  $\text{HCl}$  du chlorure de sodium; c'est ce qui a lieu lors de la séparation indiquée ci-dessus. En solution dans l'eau, ils ne peuvent donc être isolés de leurs sels alcalins par action de l'acide chlorhydrique, mais, par contre, en solution alcoolique la libération de l'acide sulfonique peut avoir lieu, la faible solubilité de  $\text{NaCl}$  dans l'alcool déplaçant la réaction vers la formation de l'acide libre. La séparation des acides sulfoniques se fait mieux en passant par les sels d'aniline, ou encore en hydrolysant, dans le dioxane aqueux, les sulfochlorures, eux-mêmes faciles à purifier. Ces sulfochlorures ont été préparés à partir des sels, par  $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ ; ils ont permis, en outre, d'obtenir les éthers-sels (alcools en présence de soude) et les sulfonamides.

Pour déterminer la position des groupements sulfoniques, nous avons pensé transformer les sulfonates en dérivés oxhydroylés, par fusion alcaline. L'emploi de ce procédé n'est cependant pas irréprochable à cause des migrations d'oxhydroyles toujours possibles. Il a cependant l'avantage d'aboutir à des hydroxydiphényl-9.10 anthracènes, facilement méthylables en dérivés méthoxylés que l'on pourra comparer aux divers méthoxydiphénylanthracènes préparés à partir des anthraquinones par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs.

Ainsi le monosulfonate de sodium, traité par la potasse à 250°, donne, avec un rendement suffisant, un dérivé monohydroxylé, lequel par méthylation se transforme en monométhoxydiphényl-9.10 anthracène, identifié, par l'épreuve du mélange, au diphenyl-9.10 méthoxy-2 anthracène, préparé par Ch. Dufraisse, R. Demuyne et A. Allais <sup>(1)</sup> au moyen de la  $\beta$ -méthoxyanthraquinone. D'autres expériences, effectuées au laboratoire, et qui seront publiées plus tard, nous permettent d'adopter dès maintenant, sans réserves, pour le dérivé monosulfoné, la position  $\beta$  suggérée par le résultat de la fusion alcaline.

Des fusions alcalines ont été entreprises avec les disulfonates, mais les rendements de ces opérations sont encore assez faibles. Comme, d'autre part, certains dérivés diméthoxylés sont encore inconnus, il ne nous est pas possible

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 487. Dans leur Note, les auteurs ont oublié d'indiquer le point de fusion de leur produit qui est de 173-174°.

de conclure, pour le moment, sur la constitution des dérivés disulfonés.

Cependant, le fait que la sulfonation ultérieure du  $\beta$ -monosulfonate donne les mêmes disulfonates que ceux obtenus au cours d'une opération effectuée directement sur le diphénylanthracène, nous permet de penser que l'on a affaire aux deux  $\beta$ -disulfonates de diphénylanthracène, c'est-à-dire 2.6 et 2.7. Des vérifications sont en cours pour établir avec certitude la position exacte des deux groupements sulfoniques.

Tous les dérivés sulfonés sont cristallisés et colorés avec plus ou moins d'intensité en jaune.

*Dérivés  $\beta$ -monosulfonés :*

Acide diphényl-9.10 anthracènesulfonique-2,  $C_{26}H_{18}O_3S + 3H_2O$ ,  $F_{inst}$  (anhydre) : 187-188°; sel de sodium (+ 4  $H_2O$ ); sel d'aniline,  $F_{inst} = 275-276^\circ$ . Sulfochlorure,  $C_{26}H_{17}O_2SCl$ ,  $F_{inst} = 192-194^\circ$ . Sulfonamide,  $C_{26}H_{17}O_3NS$ ,  $F_{inst} = 276-277^\circ$ . Sulfoéther éthylique,  $C_{28}H_{22}O_3S$ ,  $F_{inst} = 170-172^\circ$ .

*Dérivés disulfonés :*

|                            |                          | Présumé 2.6.  | Présumé 2.7.  |
|----------------------------|--------------------------|---|---|
| Acides .....               | $C_{26}H_{18}O_6S_2$     | $\left\{ \begin{array}{l} + 4H_2O, \\ F_{inst} \text{ (anhydre)} = 310-312^\circ \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} + 4H_2O, \\ F_{inst} \text{ (anhydre)} = 273-275^\circ \end{array} \right.$ |
| Sel de Na .....            | —                        | + 6 $H_2O$  | —   |
| Sel d'aniline .....        | —                        | $F_{inst} = 333-334^\circ$  | $F_{inst} = 305-306^\circ$  |
| Disulfochlorures .....     | $C_{26}H_{16}O_4S_2Cl_2$ | » = 324-326°  | » = 271-273°  |
| Disulfonamides .....       | $C_{26}H_{20}O_4N_2S_2$  | » = 357-359°  | » = 356-358°  |
| Disulfoéthers éthyliques.. | $C_{30}H_{26}O_6S_2$     | » = 251-252°  | » = 224-225°  |

*Diphényl-9.10 hydroxy-2 anthracène*,  $C_{26}H_{18}O$ , cristaux jaunes,  $F_{inst} = 225-226^\circ$ , solubles dans les alcalis avec coloration orange, altérable à l'air.

*Diphényl-9.10 méthoxy-2 anthracène*,  $C_{27}H_{20}O$ , cristaux jaune pâle,  $F_{inst} = 174^\circ$ , identiques au produit obtenu à partir de la  $\beta$ -méthoxyanthraquinone <sup>(1)</sup>.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Théorie du cliché de Debye-Scherrer des substances douées de pseudo-symétrie.* Note de M. RENÉ FAIVRE, présentée par M. Charles Mauguin.

L'expérience montre que le réseau cristallin d'un très grand nombre de solutions solides subit une déformation anisotrope continue lorsque leur composition varie. Un cas particulier important est celui où ce réseau présente une pseudo-symétrie. On peut alors définir, pour chaque composition, la forme de la maille à partir d'une maille idéale qui posséderait la symétrie limite. La déformation du réseau idéal qui l'amène en coïncidence avec le réseau réel, peut être symbolisée par un abaissement de symétrie. Nous appelons pseudo-symétrie simple toute pseudo-symétrie qui fait intervenir un seul élément de symétrie indépendant et pseudo-symétries composées toutes celles qui atteignent plusieurs éléments de symétrie indépendants.

Il est évident qu'une pseudo-symétrie composée peut toujours être consi-

dérée comme suite de pseudo-symétries simples. Nous nous proposons de prévoir, dans le cas d'une pseudo-symétrie simple, la déformation du cliché de Debye-Scherrer, en analysant la déformation du réseau réciproque entraînée par l'abaissement de symétrie.

Le réseau réciproque  $R$  est un ensemble discontinu de points  $N$  situés aux extrémités des vecteurs,  $\overrightarrow{ON} = h\vec{A}_1 + k\vec{A}_2 + l\vec{A}_3$ . Si  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  désignent les translations élémentaires du réseau direct  $r$ ,  $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$  sont tels que

$$\vec{A}_i \cdot \vec{a}_j = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j, \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases}$$

La symétrie de  $R$  est une symétrie autour d'un point, son origine  $O$ , centre de symétrie unique. Si  $r$  possède un centre de symétrie,  $R$  appartient à la même classe de symétrie que lui. Dans le cas contraire, on obtient la classe de symétrie de  $R$  en ajoutant un centre de symétrie aux éléments de symétrie indépendants qui définissent la classe de symétrie de  $r$ . Les seules classes de symétrie possibles pour  $R$  sont donc les 7 holoédries et les 4 hémiedries centrées.

Une raie de Debye-Scherrer représente à la fois tous les nœuds  $N$  de  $R$  situés sur une même sphère  $(O)$  de centre  $O$ . Si  $R$  est holoédrique, tous ces nœuds possèdent le même facteur d'intensité  $(F)^2$ . S'il appartient à une hémiedrie centrée, on trouve sur la sphère  $(O)$  deux familles de nœuds  $N'$  et  $N''$  qui se distinguent par leurs facteurs d'intensité  $(F')^2$  et  $(F'')^2$ . Les positions de  $N'$  et  $N''$  sont symétriques par rapport à l'axe binaire indépendant  $L_2$  qui, ajouté aux éléments de symétrie de  $R$ , le rendrait holoédrique.

Que  $R$  soit holoédrique ou hémiedrique, les positions de tous les nœuds situés sur la sphère  $(O)$ , sont symétriques par rapport à  $O$  et aux axes de symétrie, passant par  $O$ , qui définissent la classe holoédrique de la symétrie  $R$ .

Déformons  $R$  de telle façon que l'ordre  $n$  de l'axe de symétrie indépendant  $A_n$  soit divisé par l'entier  $m$ . Considérons les nœuds  $N$  situés en dehors de tout élément de symétrie. Les  $S$  points  $N$  situés sur la sphère  $(O)$  se partagent en  $m$  familles de  $S'$  points de chacune soit :  $S'$  points  $N_1$  sur la sphère  $(O_1)$ ,  $S'$  points  $N_2$  sur la sphère  $(O_2)$ , etc.

Si  $R$  est holoédrique, la raie de Debye-Scherrer correspondante se dissocie en  $m$  raies de même intensité qui représentent respectivement les points  $N_1, N_2$ , etc.

Si  $R$  est hémiedrique, deux cas peuvent se présenter :

1° L'axe binaire  $L_2$  est conservé : chaque sphère  $(O_1), (O_2)$ , etc., contient autant de nœuds  $N'$  que de nœuds  $N''$ . Les  $m$  composantes de la raie de Debye-Scherrer dissociée ont la même intensité.

2° L'axe  $L_2$  est supprimé. Tous les nœuds  $N'$  se groupent sur une même



sphère ( $O'$ ), les nœuds  $N''$  sur ( $O''$ ). Le rapport d'intensité des deux composantes séparées par la suppression de  $L_2$  mesure l'hémiédrie.

Une discussion complète de la situation des nœuds  $N$  par rapport aux éléments de symétrie conduit, dans chaque cas particulier, à des règles très simples.

Ces considérations relatives aux intensités ne sont applicables que pour une petite déformation continue du réseau  $R$  : les variations des facteurs de la diffraction extérieurs à la structure <sup>(1)</sup> corrélatives de la petite variation  $d\theta$  de l'angle de diffraction sont supposées négligeables; nous négligeons aussi les variations des phases entraînées par les variations  $dx, dy, dz$  des coordonnées numériques  $xyz$  de chaque centre diffractant. Cette approximation s'est révélée suffisante dans les deux exemples de pseudo-symétrie que nous avons étudiés expérimentalement jusqu'ici <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Pour définir les positions relatives des composantes dérivées d'une même raie du cliché correspondant à la symétrie limite, nous choisissons, comme paramètres les différences  $\Delta R_{1-2}^2 = R_2^2 - R_1^2$  entre les carrés des rayons des sphères ( $O_1$ ), ( $O_2$ ), .... Ce choix conduit à des résultats très simples. Les différences  $\Delta R^2$  sont en effet proportionnelles à un paramètre unique qui définit géométriquement la maille réelle à partir de la maille idéale possédant la symétrie limite, et à des expressions très simples des indices  $hkl$  de chaque raie. Dans le cas d'une pseudo-symétrie composée, on définit autant de paramètres indépendants qu'il faut de pseudo-symétries simples pour la réaliser.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Note préliminaire sur l'action de l'acide naphtyl-acétique sur la germination et la croissance des tiges feuillées de Funaria hygrometrica.* Note de M<sup>me</sup> GERMAINE HUREL-**PY**, présentée par M. Joseph Magrou.

On sait qu'une spore de mousse donne en germant un filament chlorophyllien appelé protonéma sur lequel se développent ultérieurement des bourgeons qui évoluent en tiges feuillées. Nous nous sommes proposé de rechercher s'il ne serait pas possible de conserver, en culture aseptique, des mousses à l'état de protonéma, en ajoutant au milieu de l'acide naphtyl-acétique, corps ayant la propriété, à certaines concentrations, de bloquer le développement des bourgeons chez les Phanérogames <sup>(1)</sup>. Nous avons doncensemencé aseptiquement des spores de *Funaria hygrometrica* sur des milieux glucosés additionnés

<sup>(1)</sup> Facteur de diffusion atomique, coefficient d'absorption, facteur de température de Debye, facteur de polarisation.

<sup>(2)</sup> R. FAIVRE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 903.

<sup>(3)</sup> KATZ, SIRAMY et FAIVRE, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 282.

<sup>(1)</sup> K. V. THIMANN et FOLKE SKOOG, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 1933, p. 714-716.

d'acide naphthyl-acétique à des concentrations de  $10^{-4}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-9}$ . Des tubes renfermant le même milieu sans acide naphthyl-acétique ont servi de témoins. Sur tous les milieux ainsi réalisés, les spores ont germé, mais la germination a été plus rapide dans les tubes témoins que dans les autres milieux et celle-ci a été d'autant plus retardée que la dose d'hétéro-auxine était plus forte.

Deux mois et demi environ après l'ensemencement, les spores des tubes témoins avaient toutes donné des tiges feuillées, alors que dans tous les tubes renfermant de l'acide naphthyl-acétique la germination des spores en était encore au stade protonéma. Les protonémas qui se trouvaient à la base des tiges feuillées dans les tubes témoins ont été repiqués sur de nouveaux tubes témoins. De même les protonémas développés sur diverses concentrations d'hétéro-auxine ont été repiqués sur les mêmes milieux aux mêmes concentrations.

Deux mois après, on pouvait constater les résultats suivants : sur les milieux témoins les protonémas avaient donné, tout en proliférant, de nombreuses tiges feuillées d'une hauteur variant entre 2 et 3<sup>cm</sup> ;

sur les milieux renfermant  $10^{-9}$  d'acide naphthyl-acétique, les tiges feuillées n'atteignaient qu'une hauteur de 1<sup>cm</sup> environ ;

sur les milieux à  $10^{-7}$  d'acide naphthyl-acétique, les tiges feuillées, d'une teinte rousse, étaient très anormales et n'atteignaient que 0<sup>cm</sup>,2 environ ;

enfin, sur les milieux à  $10^{-5}$ , les protonémas avaient peu proliféré mais n'avaient produit aucune tige feuillée.

Un nouveau repiquage sur les mêmes milieux a été effectué à partir des protonémas et, deux mois après, les résultats étaient exactement les mêmes : sur témoins et sur milieux à  $10^{-9}$  et  $10^{-7}$ , les protonémas, tout en proliférant à l'état de protonéma, à l'intérieur de la gélose, ont donné des tiges feuillées d'autant moins hautes que la dose d'acide naphthyl-acétique était plus élevée ; sur les milieux à  $10^{-5}$  d'acide naphthyl-acétique, les protonémas, qui se sont développés plus lentement, ne portaient aucune tige feuillée.

Le mécanisme d'arrêt de la formation des tiges feuillées sur le protonéma peut s'expliquer de deux façons différentes.

La première hypothèse, très simple, consiste à admettre que l'action de l'acide naphthyl-acétique est la même sur les mousses et sur les végétaux supérieurs, c'est-à-dire qu'elle bloque le développement des bourgeons sur le protonéma. Cette première hypothèse paraît la plus vraisemblable, car nous avons vu que l'action sur le développement du bourgeon est proportionnelle à la dose d'acide naphthyl-acétique. Cependant on ne voit aucune trace d'ébauche de formation de bourgeons sur les protonémas cultivés sur des concentrations de  $10^{-4}$ .

Une deuxième hypothèse s'appuie sur des observations faites récemment par Sironval (<sup>2</sup>). Cet auteur admet que le stade protonéma se décompose en

---

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. royale Bot. de Belgique*, 79, 1947, p. 48 à 72.

deux stades successifs : le chloronéma, filament vert qui pousse à partir de la spore et qui ne peut jamais donner de tige feuillée, et le caulonéma qui provient de la prolifération de certaines cellules du chloronéma et qui seul est susceptible de produire des tiges feuillées, les distinctions entre ces deux stades étant surtout d'ordre physiologique et difficiles à voir. En tenant compte de cette observation, on pourrait admettre que l'acide naphtyl-acétique à la concentration de  $10^{-5}$  empêche le passage du chloronéma au caulonéma. Les cultures de protonéma sur  $10^{-5}$  d'hétéro-auxine demeureraient donc au stade chloronéma, ce qui expliquerait l'absence de toute ébauche de bourgeons. Des expériences sont en cours pour préciser ce dernier point.

En conclusion, nous avons montré dans cette Note préliminaire : 1° qu'on peut conserver pendant plus de huit mois des protonémas en culture aseptique sans qu'ils se transforment en tiges feuillées; 2° que l'acide naphtyl-acétique a une action frénatrice très nette sur la croissance des tiges feuillées.

ALGOLOGIE. — *Sur la morphologie des zoospores des Phéophycées.*

Note (\*) de M. **MARIUS CHADEFAUD**, présentée par M. Roger Heim.

Bien que cela puisse paraître surprenant, nous sommes encore très insuffisamment renseignés sur la structure des zoospores et des zoogamètes des Phéophycées, et il y a là, en Algologie, une lacune très regrettable, eu égard à l'importance qu'on attribue, d'une façon générale, aux cellules monadoïdes pour la définition précise des divers groupes d'Algues, et pour la recherche de leurs affinités.

Pour combler cette lacune, un premier pas a été récemment accompli par Pauline Moser Longest (1), qui a montré que le fouet antérieur des zoospores d'*Ectocarpus Mitchellii*, et celui-là seul, possède une structure plumeuse, comme celui des Euglénien, et comme le fouet principal des cellules nageuses des Chryso- et Xanthophycées. Dans la présente Note, je ferai progresser la question d'un nouveau pas, en faisant connaître que les zoospores des Phéophycées sont pourvues d'une *fosse vestibulaire*, dans laquelle prennent insertion leurs fouets.

Cette fosse est particulièrement distincte sur les zoospores de *Myriotrichia densa*, après coloration vitale au bleu de crésyle, parce que chez cette Algue elle est généralement encadrée de petits physodes, que ce réactif colore avec intensité en bleu franc (fig. 1 à 3). Mais une fois qu'on l'a repérée chez cette espèce, on peut la retrouver, semblablement disposée, chez les autres, par

---

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(1) *Journ. Elisha Mitchell Scient. Soc.*, 62, 1946, p. 249.



exemple chez *Litosiphon pusillus*, où ce cercle de petits physodes est au contraire le plus souvent rudimentaire, ou même tout à fait absent (fig. 4 à 6).

Dans tous les cas, il s'agit d'une fossette relativement très large, mais peu profonde, creusée dans la région antérieure de la face ventrale du corps cellulaire, et délimitée par une crête marginale à peine marquée, peut-être un peu

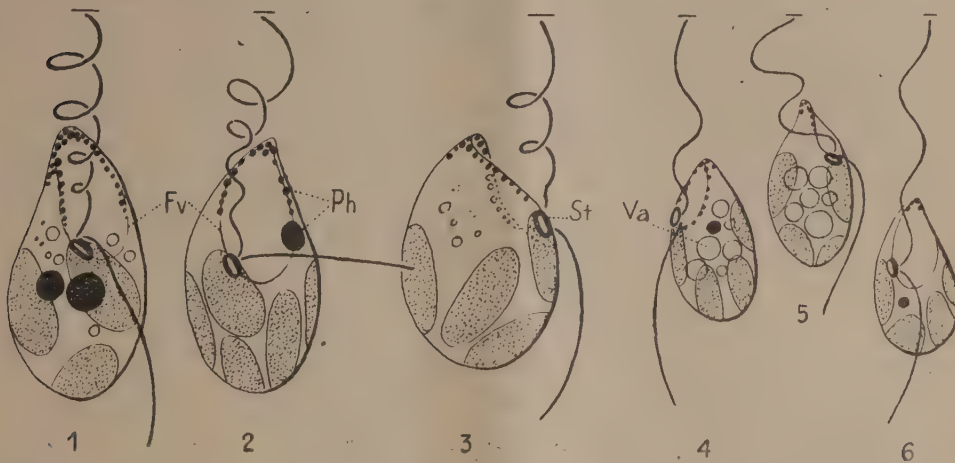


Fig. 1 à 6. — Zoospores de Phéophycées, issues de sporocystes pluricellulaires. 1 à 3, *Myriotrichia densa* Batters (Fv, fosse vestibulaire; Ph, physodes, colorés en bleu par le bleu de crésyle; St, stigma); 4 à 6, *Litosiphon pusillus* (Carm.) Harvey (Va, vacuoles, colorées métachromatiquement en violet pourpre par le bleu de crésyle).

plus nette sur le bord droit. Son extrémité antérieure, plus étroite et plus pointue que l'autre, atteint celle du corps. Sous la crête marginale, chez *Myriotrichia densa*, se rangent les petits physodes marginaux, en un chapelet qui garnit les bords antérieur et latéraux de la fossette, non son bord postérieur, et qui chez les autres espèces se réduit le plus souvent à quelques éléments, occupant le sommet antérieur du corps. Le stigma, intimement lié au phéoplaste générateur chez le *Myriotrichia*, plus lâchement chez le *Litosiphon*, est toujours fixé au bord droit de la fossette, non loin de son extrémité postérieure. C'est au même niveau, et également sur ce bord droit, que prennent insertion les deux fouets : l'antérieur long et tourbillonnant, le postérieur court et raide, plus ou moins déjeté vers la gauche.

L'intérêt de ces observations est de ramener la zoospore des Phéophycées à la règle générale selon laquelle les fouets, sur les cellules nageuses des Algues, sont insérés dans une fosse vestibulaire. Celle-ci est représentée chez les Chlorophycées par l'infundibulum apical des Pyramidomonadines, dont j'ai montré <sup>(2)</sup> qu'il est oblitéré chez les types plus évolués (Chlamydomonadines, etc.). Elle devient ventrale avec un haut degré de complexité chez les

(<sup>2</sup>) *La Revue Scientifique*, 83, 1947, p. 862.

Pyrrhophycées (Crypto-, Dino-, Chloro- et Euglénomonadines), puis se réduit à une simple encoche, encore d'ailleurs insuffisamment étudiée, chez les Chryso- et Xanthophycées.

D'autre part, on remarquera que la fosse vestibulaire des Phéophycées n'est pas sans rappeler, malgré de notables différences, le sillon vestibulaire ventral ou sulcus des Dinomonadines, chez lesquelles le stigma, quand il existe, tend à se fixer à l'un des bords du dit sulcus (son bord gauche), près de l'insertion des fouets, dont l'antérieur est long et tourbillonnaire (il ondule dans le sillon cingulaire), tandis que le postérieur est généralement court, et plus raide.

On notera aussi que, du moins si l'on admet l'homologie que j'ai proposée entre physodes sous-cuticulaires, corps mucifères et trichocystes, que les petits physodes marginaux de la fosse vestibulaire du *Myriotrichia* peuvent être comparés aux trichocystes périvestibulaires des Cryptomonadines.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'acide cyanhydrique de quelques Rosacées-Spirées.*

Note de M. VICTOR PLOUVIER, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'acide cyanhydrique a déjà été signalé chez plusieurs Spirées, en particulier : *Spiraea Aruncus* L., *S. sorbifolia* L., *S. japonica* (?) (Wicke, 1852); *S. Lindleyana* Wall., *S. prunifolia* Sieb. et Zucc., *Exochorda Albertii* Regel, *Neviusia alabamensis* A. Gray, *Rhodotypos kerrioides* Sieb. et Zucc., *Kerria japonica* DC. (Guignard, 1906) <sup>(1)</sup>; *Sorbaria Aitchisonii* Hemsley (Rosen-thaler, 1926).

Je me suis proposé dans ce travail d'examiner de plus près la cyanogénèse de ces plantes et de quelques autres, et d'y étudier les variations de l'acide cyanhydrique au cours de la végétation. J'ai procédé comme il suit : le matériel d'étude à l'état frais est incisé, puis mis dans l'eau froide qu'on distille aussitôt; la liqueur résiduelle additionnée d'émulsine est distillée ultérieurement; l'acide cyanhydrique est dosé dans les deux distillats par la méthode de Liébig-Denigès. La plupart des échantillons étudiés ont été prélevés en 1946 à l'École d'Horticulture du Breuil et au Jardin des Plantes de Paris.

Dans le genre *Spiraea*, sur 30 espèces examinées (jeunes pousses ou feuilles), 2 seulement ont fourni de l'acide cyanhydrique : *S. Aruncus* (feuilles en août, 0,013 HCN pour 100<sup>g</sup> frais) et *S. prunifolia*; sur 10 pieds de ce dernier, d'ailleurs pas tous identiques au point de vue botanique, 8 renfermaient HCN (feuilles, de 0,002 à 0,022 suivant les pieds; rameaux 0). Le *S. japonica* L. et trois de ses variétés étaient dépourvus de HCN.

Par contre, dans le genre *Sorbaria*, l'acide cyanhydrique a été trouvé dans toutes les espèces examinées : *S. Aitchisonii* Hemsl. (feuilles : en avril 0,003, août 0,007, novembre 0,001). — *S. arborea* Schneid. (jeunes pousses en

(<sup>1</sup>) GUIGNARD, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 451.

avril 0,009; folioles en août 0,026, octobre 0,038, novembre 0,023; pétioles en août 0,007, octobre 0,013, novembre 0,007; fruits verts en octobre 0,020; rameaux en octobre 0,002). — *S. assurgens* Vilm. et Bois (en juin: folioles 0,005, pétioles 0,001). — *S. Lindleyana* Maxim. (= *Spiræa Lindleyana* Wall.) (folioles en avril 0,008). — *S. sorbifolia* A. Br. (= *Spiræa sorbifolia* L.) (feuilles en mai 0,010, juillet 0,030, août 0,014, novembre 0,013; fleurs en juillet 0,011; fruits verts en septembre 0,009, fruits bruns en décembre 0,012). — *S. sorbifolia* var. *grandiflora* Maxim. et var. *stellipila* Maxim. (teneurs comparables aux précédentes). Un maximum de HCN apparaît souvent au milieu de l'été dans les folioles; celles-ci sont toujours plus riches que les pétioles et rameaux.

L'acide cyanhydrique des *Spiræa Aruncus* et *S. prunifolia* est accompagné d'aldéhyde benzoïque (caractérisé par l'acétate de phénylhydrazine); chez les *Sorbaria*, la recherche de cette substance a été négative, ce qui montre pour la première fois chez des Rosacées l'existence d'hétérosides cyanogénétiques autres que les dérivés de l'acide phénylglycolique: amygdonitrileglucoside et amygdaloside. La cyanogénèse accidentelle de rares *Spiræa* (jointe à la multiplicité de leurs formes) pourrait indiquer leur origine hybride avec des Prunées; l'amygdonitrileglucoside y sera sans doute rencontré comme chez les Prunées; ils sont intermédiaires entre les deux sous-familles. Les *Sorbaria* se séparent donc nettement des *Spiræa*.

L'acide cyanhydrique sans benzaldéhyde a été trouvé chez plusieurs *Exochorda*: *E. Albertii* (feuilles en mai 0,007). — *E. Giraldui* Hesse (feuilles en avril 0,009, octobre 0,002). — *E. Giraldui Wilsonii* Rehd. (en avril: feuilles 0,007, fleurs 0,018). — *E. × macrantha* Schneid.

Les *Kerria*, *Neviusia* et *Rhodotypos* qu'Engler sépare des *Spiræoideæ* et range parmi les *Rosoideæ* sont pauvres en HCN comme l'avait déjà remarqué Guignard. J'ai examiné les espèces suivantes: *Kerria japonica* et ses var. *fl. pleno* et *aureo-variegata* (rameaux feuillés: maximum 0,002), var. *argenteo-variegata* (rameaux feuillés en juin 0,004, août 0,002, octobre 0,001), *Neviusia alabamensis* (feuilles en avril 0,001, août 0,003, octobre 0,002; rameaux 0), *Rhodotypos kerrioides* (feuilles en août 0,006, octobre 0,003, fleurs en avril 0,004; fruits mûrs et graines 0; rameaux en mai 0,001). Plusieurs *Neillia*, *Physocarpus*, et le *Stephanandra Tanakæ* Franch. n'ont pas fourni d'acide cyanhydrique.

S'il existe des Spirées à HCN proches des Prunées par leur aldéhyde benzoïque, il y a aussi des Prunées sans aldéhyde benzoïque qui vraisemblablement s'apparentent aux Spirées. J'ai déjà signalé le cas aberrant du *Nuttallia cerasiformis* Torr. et Gray dont la graine est dépourvue de HCN, contrairement à celles de toutes les autres Prunées à HCN examinées<sup>(2)</sup>. L'absence de

(2) PLOUVIER, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 322.



benzaldéhyde chez le *Nuttallia* éloigne sa fonction cyanogénétique de celle des Prunées. Les mêmes remarques ont été faites dans le genre *Prinsepia* où j'ai trouvé pour la première fois l'acide cyanhydrique dans deux espèces : *P. sinensis* Oliv. (jeunes pousses en avril 0,003, feuilles en août et novembre 0,009), *P. uniflora* Batal. (jeunes pousses en avril 0,0016, feuilles en août 0,004). Greshoff avait indiqué l'existence de benzaldéhyde chez toutes les Rosacées à HCN de sa liste (<sup>3</sup>) : cette assertion est donc inexacte pour les *Nuttallia*, *Exochorda* et les *Spiræa* synonymes des *Sorbaria*.

En résumé, l'acide cyanhydrique a été trouvé dans quelques nouvelles Spirées et dans le genre *Prinsepia*. Chez les *Sorbaria*, *Exochorda*, *Nuttallia*, *Prinsepia*, il n'est pas accompagné d'aldéhyde benzoïque; ces plantes ne renferment donc pas les hétérosides cyanogénétiques des Prunées et des Pomées.

ANATOMIE COMPARÉE. — *L'ébauche thyroïdienne chez la Truite* [Salmo (trutta) fario L. et Salmo irideus Gib.]. Note (\*) de M. THANOS THOMOPOULOS, présentée par M. Louis Fage.

Parmi les rares travaux traitant de la genèse de la thyroïde chez les Téléostéens, celui de Maurer (<sup>1</sup>), quoique ancien, est essentiel. L'auteur affirme, en étudiant surtout la Truite, que l'ébauche de cette glande provient d'une invagination médiane impaire de l'épithélium pharyngien ventral. Il étend ainsi aux Téléostéens la conception de l'origine thyroïdienne, connue chez les autres Vertébrés.

J'ai voulu vérifier l'opinion de Maurer restée classique et j'ai cherché longtemps une invagination de l'épithélium du plancher pharyngien évoluant dans le sens thyroïdien. Ce fut en vain, et j'ai alors procédé ainsi : à partir d'un stade donné, typiquement thyroïdien, j'ai remonté dans le temps la série des embryons, pour raccorder à l'image connue de l'organe primitif ses aspects simplifiés jusqu'à l'origine, et j'ai pu me convaincre, par ces observations, qu'à l'exception morphologique (thyroïde diffuse des Téléostéens par opposition à la glande compacte des autres Vertébrés) s'ajoutait une exception originelle, constatée au moins chez la Truite.

J'ai repéré la toute première ébauche glandulaire (*T*) dont la position est en coïncidence avec celle de l'organe très jeune et de la vésicule primitive (forme la plus simple de la glande, observée indiscutablement par Maurer). L'ébauche, contrairement à la conception de cet auteur, est située ventra-

(<sup>3</sup>) GRESHOFF, *Bull. Sc. Pharmac.*, 13, 1906, p. 589.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

(<sup>1</sup>) *Morphologisches Jahrbuch*, 2, 1886, p. 129-175.

lement à l'aorte, et non dorsalement; elle n'effectue aucune migration, mais prolifère sur place pour donner d'abord la vésicule primitive qui garde des liaisons tissulaires locales, puis la jeune glande.



Coupe transversale d'un embryon de 19 à 20 jours (niveau de la bifurcation hyoïdienne).

*ah*, artères hyoïdiennes; *b*, basale épidermique; *Ch*, chorde; *Cr*, cœur; *ep*, épiderme; *g*, globules sanguins; *L*, lacune coelomique; *ms*, muscles sternohyoïdiens; *o*, capsules otiques; *P*, péricarde; *ph*, pharynx; *Sn*, système nerveux central, (vésicules cérébrales); *T*, ébauche thyroïdienne; *V*, vitellus.

Et, fait capital, ce n'est pas une dépendance de l'endoderme du plancher pharyngien, mais un *dérivé mésodermique*, un épaissement local, impair et médian, de la lame péricardique (*P*) dans la zone où elle forme une délimitation commune entre le cœur en saillie (*Cr*), et le reste du corps, au niveau de la bifurcation aortique hyoïdienne (*ah*).

Cette ébauche qui prend naissance 19 à 20 jours après la fécondation (pour un développement embryonnaire de 40 jours) présente 2 couches cellulaires : *a*. la première, basale, est le péricarde peu ou pas modifié; certains noyaux sont petits et étirés comme dans le reste de l'étendue de la lame, d'autres moins aplatis et moins chromatiques tendent à se transformer; ce sont eux les générateurs de l'ébauche en excroissance; *b*. la deuxième couche, issue de la partie superficielle interne de la première, forme la boursoufflure médiane, aspect initial de la glande (*T*). Elle mesure à ce moment 45<sup>µ</sup> de long, 60<sup>µ</sup> de large, et a une épaisseur maxima de 45<sup>µ</sup>. Les noyaux se distinguent des noyaux inférieurs par leur orientation, leur forme, leur taille et leur structure. Le protoplasme qui les entoure est finement vacuolaire. Les noyaux de l'ébauche sont volumineux, distendus, en ovales réguliers ou incurvés; leur chromatine est un réseau pâle semé de ponctuations plus colorées; le nucléole est gros et très chromatique. L'activité nucléaire est intense, et tous les noyaux sont en amitose, pourvus de constriction ou repliés en fer à cheval, avec des nucléoles en voie de bipartition, soit étirés en bâtonnets, soit déjà partagés.

Ces caractères histologiques se retrouveront tout au long de l'histoire embryonnaire de la jeune thyroïde dont j'ai suivi l'évolution chez la Truite jusqu'à l'éclosion. L'ensemble des résultats obtenus fera l'objet d'un très prochain Mémoire.

PHYSIOLOGIE. — *Les vitamines antagonistes de l'action nerveuse de l'histamine et du choc anaphylactique.* Note de MM. **RAOUL LECOQ**, **PAUL CHAUCHARD** et M<sup>me</sup> **HENRIETTE MAZOUÉ**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Des travaux récents ont mis en évidence le rôle de l'histamine et de l'acétylcholine dans la production des manifestations allergiques; nous avons nous-mêmes exposé quelques expériences en faveur de l'intervention de ces deux corps dans la genèse du choc anaphylactique, dont nous avons montré qu'il est possible de déceler chronaximétriquement l'état latent (<sup>1</sup>).

La découverte d'un antagonisme entre certaines vitamines et les substances productrices de choc a permis d'aborder l'étude de l'allergie par une voie nouvelle. Ces intéressantes observations ont porté sur l'action de la vitamine A (Balachowsky), de la vitamine C (Madison et Manwaring), de la vitamine D (Dainow) et de la nicotinamide ou vitamine B<sub>3</sub> (Businco, Halpern et Dainow). Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre ce problème en utilisant le test chronaximétrique. Ayant étudié déjà l'action des vitamines antagonistes de l'acétylcholine et de l'adrénaline (<sup>2</sup>), nous complétons aujourd'hui ce travail par l'étude des vitamines antagonistes de l'histamine.

L'un d'entre nous a montré que l'administration de bichlorhydrate d'histamine provoque une élévation des chronaxies nerveuses, dépendant d'une action dépressive centrale de cette substance. L'injection répétée quotidiennement entraîne, en quelques jours, un tableau chronique avec chronaxies nerveuses augmentées (<sup>3</sup>). Il suffit de donner à un animal ainsi préparé un antihistaminique pour voir revenir à la normale ses chronaxies nerveuses; il en est ainsi par exemple avec l'antergan ou avec la yohimbine, l'activité antihistaminique de ce dernier corps ayant été décelée par Ungar, Parrot et Bovet. A l'inverse, une substance sans activité antihistaminique, comme l'atropine, n'apporte aucune modification des chronaxies nerveuses perturbées.

Si l'on administre à un rat, dont les chronaxies nerveuses sont augmentées par des injections répétées d'histamine, une des principales vitamines par voie sous-cutanée et aux doses que nous utilisons d'ordinaire, on enregistre un retour des chronaxies à la normale (traduisant une activité antihistaminique)

---

(<sup>1</sup>) P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ et R. LECOQ, *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 889.

(<sup>2</sup>) P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ et R. LECOQ, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 9 novembre 1948.

(<sup>3</sup>) B. et P. CHAUCHARD, *C. R. Soc. Biol.*, **137**, 1943, p. 78, et **138**, 1944, p. 219.



avec les seules vitamines A, D, B<sub>3</sub> ou P-P (nicotinamide), C, P ou C<sub>2</sub> (épicatéchine, rutoside et adénochrome, leur équivalent pharmacodynamique). On ne peut supposer que s'exerce un antagonisme chronaxique, justifiable jusqu'à un certain point dans le cas de l'antergan, car si la vitamine A diminue les chronaxies nerveuses, les autres vitamines, par contre, les augmentent à l'état chronique.

Toutes les autres vitamines, même celles qui, chroniquement, font tomber les chronaxies, n'ont aucun effet neutralisant sur les troubles nerveux de l'histamine. L'augmentation des chronaxies nerveuses subsiste avec B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, G ou B<sub>6</sub>, E, H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> (biotine et acide paraaminobenzoïque), de même qu'avec l'inositol (vitamine I). Avec la vitamine F et avec la choline (vitamine J), c'est l'action de celles-ci qui l'emporte en général et les chronaxies nerveuses s'inversent, descendant au-dessous de la normale. Les chronaxies nerveuses descendent également avec la vitamine K, qui cependant, à l'état isolé, entraîne comme l'histamine une augmentation des chronaxies nerveuses.

Il est difficile d'expliquer de façon univoque l'activité antihistaminique des diverses vitamines. En effet, si l'histamine se montre, comme l'adrénaline, douée d'une action neutralisante vis-à-vis des effets chronaxiques de l'acidose expérimentale, elle ne pourrait exercer valablement d'antagonisme que vis-à-vis des vitamines C et D acidosiques, alors que les vitamines A, B<sub>3</sub> ou P-P et P ou C<sub>2</sub> jouissent de propriétés inverses.

Quel que soit le mode d'action mis en jeu, nos recherches confirment en les étendant les résultats classiquement admis (\*).

Mais, si l'histamine n'est pas seule à intervenir comme nous le pensons dans le choc anaphylactique, il convient, pour avoir une vue claire du problème, de connaître également les vitamines dont l'antagonisme s'exerce vis-à-vis de l'acétylcholine, à savoir les vitamines D, C, P ou C<sub>2</sub>, H et inositol. Les manifestations chronaxiques anaphylactiques ne sont en effet que partiellement neutralisées par l'antergan (antihistaminique) et partiellement encore par l'atropine (qui s'oppose à l'action diphasique de l'acétylcholine), alors qu'elles le sont totalement par l'association de ces deux corps.

En accord avec certaines observations de Dainow, et en accord avec nos observations sur le pouvoir neutralisant qu'exercent les vitamines vis-à-vis de l'acétylcholine et de l'histamine, nous avons constaté qu'il n'y avait de disparition complète des troubles chronaxiques anaphylactiques qu'avec les vitamines D, C, P ou C<sub>2</sub>. Avec les vitamines A et B<sub>3</sub> ou P-P, il y a peu de changement; seuls, les effets de l'histamine ont disparu, la phase de raccourcissement des chronaxies nerveuses est plus marquée. Avec les vitamines H et l'inositol, l'acétylcholine seule est neutralisée et la chute de chronaxie disparaît, ne laissant subsister que l'augmentation. Toutes les autres vitamines essayées,

---

(\*) I. DAINOW, *Bruxelles méd.*, 27, 1947, p. 2617.

notamment les vitamines E, K et l'acide folique, se sont montrées sans action,

*Conclusions.* — La méthode chronaximétrique permet de mettre en évidence l'activité antihistaminique des vitamines A, D, B<sub>3</sub> ou P-P (nicotinamide). C et P ou C<sub>2</sub> (épicatéchine et rutoside).

Seules, les vitamines D, C et P ou C<sub>2</sub>, qui exercent en outre une action antagoniste vis-à-vis de l'acétylcholine, peuvent supprimer entièrement les effets chronaxiques du choc anaphylactique.

Alors que dans ce choc les vitamines A et B<sub>3</sub> ou P-P font disparaître les effets de l'histamine et laissent subsister ceux de l'acétylcholine, les vitamines H et l'inositol n'exercent d'action neutralisante que vis-à-vis de l'acétylcholine et n'entravent pas les effets de l'histamine.

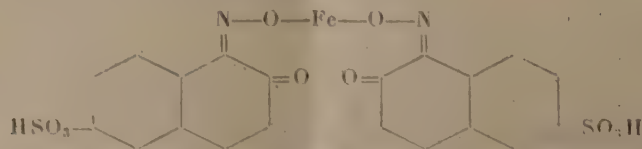
OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *L'absorption anormale de certains colorants dans le rouge extrême du spectre visible.* Note (\*) de M. JACOB SÉGAL, présentée par M. Armand de Gramont.

Nous avons signalé (1) que la presque totalité des colorants organiques examinés, ainsi que différentes substances minérales colorées, présentaient la particularité que, indépendamment de la position du maximum d'absorption, leur densité optique baisse rapidement dans l'extrême rouge du spectre visible, et que les coefficients d'absorption y ont une valeur absolue plus basse que dans n'importe quelle autre région du spectre.

Cette règle ne s'applique pas aux substances qui, sous la forme d'ions ou d'atomes, sont colorées par elles-mêmes, c'est-à-dire qui présentent une absorption dans le spectre visible. L'ion de cuivre tétravalent, l'ion de fer bivalent et bien d'autres absorbent fortement le rouge. Ce principe n'est donc valable que pour les substances ayant une *couleur de structure*, c'est-à-dire dont l'absorption dans le spectre visible est liée à la nature de leur structure moléculaire. Pourtant, parmi plus de 700 substances étudiées, nous en avons trouvé deux dont le comportement fait exception.

La première de ces substances est le *vert naphthol B* dont la courbe d'absorption est représentée en traits pleins dans la figure 1. Tracée en logarithmes de la densité, cette courbe est valable indifféremment pour toutes les concentrations : elle met en évidence la forte absorption dans le rouge extrême.

La formule de structure du vert naphthol est



(\*) Séance du 19 mai 1948.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 964-966.

Elle comporte un atome de fer bivalent et l'idée s'impose que c'est à lui que la substance doit son comportement anormal. Il doit donc être possible, en agissant sur l'atome de Fe, en l'oxydant, par exemple, jusqu'au fer trivalent, de rétablir la courbe à allure typique, avec une baisse de la densité dans le rouge.

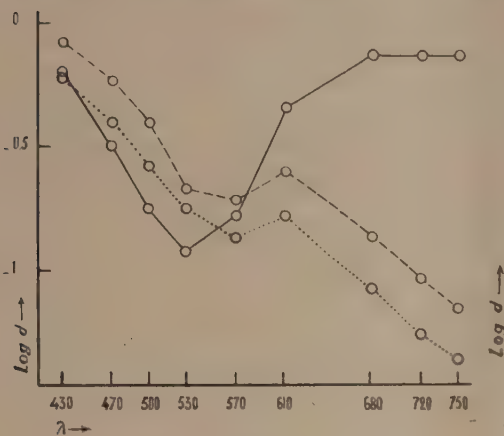


Fig. 1.

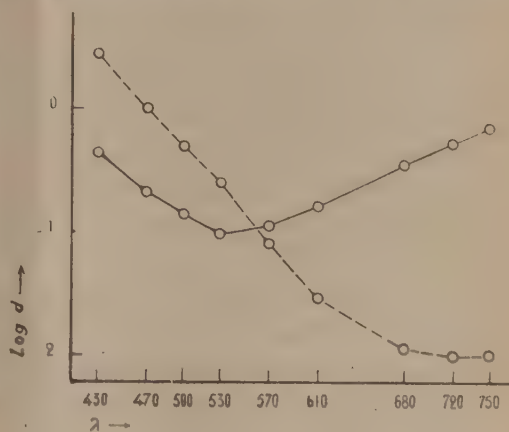


Fig. 2.

La figure 2 montre en trait plein la courbe d'absorption d'un sel ferreux, et en trait interrompu celle d'un sel ferrique. On voit que l'oxydation de l'élément ferreux réduit très notablement l'absorption dans le rouge et l'augmente, dans une mesure moindre, dans le bleu et le violet. Dans le jaune, aux environs de 570 mμ, elle reste sensiblement constante.

Le tracé en traits interrompus de la figure 1 montre l'effet d'une telle oxydation, réalisée par l'addition d'eau oxygénée. Dans les courtes longueurs d'onde, la densité augmente un peu ; elle baisse très notablement dans le rouge et reste à peu près inchangée dans le jaune. La courbe prend l'allure typique avec un minimum de densité dans le rouge extrême. La couleur de la substance vire du vert franc au vert jaune.

Il ne faut pas attribuer ce changement à une simple destruction du colorant par l'oxydant. En effet, ce premier virage de la couleur qui se produit très rapidement, est suivi d'un second, plus lent, qui se manifeste par une décoloration progressive de la substance. Il s'exprime par un déplacement de l'ensemble de la courbe. Le tracé pointillé de la figure 1 a été relevé 10 minutes plus tard : il accuse un changement de concentration sans changement de structure. Ainsi, l'eau oxygénée produit deux effets faciles à distinguer : l'oxydation du fer bivalent transforme le colorant atypique en colorant typique, et l'oxydation des molécules typiques en diminue la concentration. Il devient évident que c'est bien à la présence du fer bivalent que le *Vert naphтол* doit son absorption dans le rouge.

Il serait pourtant faux de considérer que les atomes métalliques agissent simplement comme des écrans additionnels se superposant à l'écran formé par



le colorant de base. Ainsi, une solution de chlorure de fer à 25 %, sous 10<sup>mm</sup> d'épaisseur, absorbe 74 % des rayons de 750 mμ. Le vert naphtol à 0,01 % qui en absorbe à peu près la même proportion contient 10000 fois moins d'atomes de fer qu'elle. Il semble donc que, par un mécanisme qui reste encore à éclaircir, les éléments possédant une coloration propre peuvent imposer certaines de leurs caractéristiques à l'ensemble d'une molécule ne possédant, elle-même, qu'une coloration de structure.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que l'existence des colorants anormaux ne constitue pas une exception à la règle d'après laquelle une absorption sélective due à la structure intramoléculaire ne peut s'étendre jusqu'à l'extrémité rouge du spectre visible.

**HISTOGÉNÈSE SEXUELLE.** — *Non-régression des parties inférieures des canaux de Wolff, chez des fœtus femelles de Souris dont la région ovarienne a été irradiée, au moyen des rayons X, à l'âge de treize jours.* Note de MM. ALBERT RAYNAUD et MARCEL FRILLEY, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons constaté (1) chez deux fœtus femelles de Souris à ovaires détruits par les rayons X, la persistance des parties inférieures des canaux de Wolff, plus développées que chez les témoins; depuis cette date nous avons poursuivi l'étude de ce phénomène et nous rapportons, dans cette Note, de nouvelles observations faites à ce sujet.

*Conditions expérimentales :* 7 fœtus femelles de Souris, appartenant à 6 portées différentes, ont reçu, à l'âge de 13 jours et quelques heures, 120000 r de rayons X, sur la région dorsale du corps, au niveau où se trouvent les ovaires; la localisation de l'irradiation s'effectue (voir publications précédentes) en appliquant en avant (cranialement) de la hanche du fœtus l'extrémité rectangulaire (mesurant 2×3<sup>mm</sup> de côté) de la fente du localisateur, le grand axe de la fente étant perpendiculaire à l'axe vertébral de l'embryon; la région irradiée est donc une aire rectangulaire englobant la partie dorsale du corps à ce niveau, sur une hauteur de 2<sup>mm</sup> et les organes abdominaux compris dans cette aire (reins, gonades, canaux de Muller, partie supérieure des canaux de Wolff et des uretères). Les embryons irradiés et non traités sont sacrifiés à terme ou à la naissance (voir tableau); (le nouveau-né n° 1588 était mort, mais récemment ainsi que l'indiquait sa taille normale pour un irradié, ses yeux fermés, et la présence de poils sur les bords du museau; enfin la mère n'avait pas mis bas le jour précédent; le fœtus n° 1575 était également mort, très récemment; tous les autres fœtus étaient vivants).

*Résultats obtenus.* — L'irradiation de la région ovarienne des embryons, dans les conditions précisées ci-dessus, a provoqué une destruction très profonde ou totale des ovaires, des reins, une destruction plus ou moins importante des capsules surrénales, la destruction de la totalité des canaux de Muller (qui au

---

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1380.

stade de l'irradiation n'atteignaient pas encore le sinus uro-génital). Par contre, il persiste, chez tous les fœtus, les parties inférieures des canaux de Wolff. Chez cinq des sept fœtus femelles ainsi irradiés, les parties inférieures des canaux de Wolff sont beaucoup moins régressées que chez les fœtus femelles, non traités, des mêmes portées (*voir* tableau). Elles persistent sous forme de deux longs canaux, descendant dans un massif de mésenchyme situé derrière l'urètre. Cette non-régression de ces canaux est caractérisée par : *a.* une longueur considérable de la partie *continue* du canal de Wolff, qui persiste (400, 700 $\mu$ , et même, dans un cas, 975 $\mu$ , soit près de la moitié de la longueur totale du canal); en général, il ne persiste, chez les fœtus femelles normaux, à terme, que de courtes portions (50 à 150 $\mu$ ) des parties inférieures des canaux de Wolff (le cas des fœtus 1509 et 1511 est tout à fait exceptionnel et ces restes sont très étroits); *b.* un diamètre plus considérable que celui des restes du canal de Wolff des femelles témoins, et un épithélium plus élevé (15 à 22 $\mu$ ) que chez les témoins (7-12 $\mu$ ). Ces parties non régressées sont plus développées dans leur segment cranial que dans leur région caudale (qui, elle, est semblable à celle des témoins); *c.* enfin, quelques mitoses sont présentes dans quelques-unes de ces parties inférieures des canaux de Wolff des fœtus irradiés tandis qu'elles sont absentes chez les témoins.

| Dési-<br>gnation<br>du<br>fœtus. | Traitement<br>de<br>l'embryon ♀ (*).         | Age<br>du fœtus.<br>au<br>moment<br>du<br>sacrifice. | Poids<br>du<br>fœtus<br>(mg). | Distance<br>sommet<br>du<br>crâne-<br>anus<br>(mm). | Partie inférieure du canal. |                                      |                             |                                      |
|----------------------------------|--|--|-------------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
|                                  |  |  |                               |   | de Wolff droit.             |                                      | de Wolff gauche.            |                                      |
|                                  |  |  |                               |   | Lon-<br>gueur<br>( $\mu$ ). | Dia-<br>mètres<br>max.<br>( $\mu$ ). | Lon-<br>gueur<br>( $\mu$ ). | Dia-<br>mètres<br>max.<br>( $\mu$ ). |
| 1489....                         | Irradiation à 13 <sup>j</sup> 8 <sup>h</sup> | 18 <sup>j</sup> 6 <sup>h</sup>                       | 1079,6                        | 21  | 90                          | 43×34                                | 120                         | 59×32                                |
| 1508....                         | » 13 <sup>j</sup> 12 <sup>h</sup>            | 18 <sup>j</sup> 8 <sup>h</sup>                       | 953,7                         | 21  | 727                         | 67×37                                | 75                          | 45×40                                |
| 1510....                         | »  | »  | 927,3                         | 20  | 622                         | 65×43                                | 390                         | 55×45                                |
| 1509....                         | Témoin non traité                            | »  | 1323,5                        | 25  | 525                         | 40×30                                | 645                         | 37×27                                |
| 1511....                         | »  | »  | 1230,5                        | 24,5  | 285                         | 40×28                                | 450                         | 34×30                                |
| 1536....                         | Irradiation à 13 <sup>j</sup> 9 <sup>h</sup> | 18 <sup>j</sup> 7 <sup>h</sup>                       | 868,6                         | 19,5  | 435                         | 86×40                                | 487                         | 93×45                                |
| 1538....                         | Témoin non traité                            | »  | 908,5                         | 23  | 105                         | 48×37                                | 52                          | 50×37                                |
| 1539....                         | Irradiation à 13 <sup>j</sup> 9 <sup>h</sup> | 18 <sup>j</sup> 9 <sup>h</sup>                       | 871,8                         | 19,8  | 60                          | 37×30                                | 60                          | 45×34                                |
| 1575....                         | » 13 <sup>j</sup> 8 <sup>h</sup>             | 18 <sup>j</sup> 7 <sup>h</sup>                       | 934,3                         | 19,5  | 735                         | 65×37                                | 37,5                        | 43×37                                |
| 1576....                         | Témoin non traité                            | »  | 988,5                         | 23  | 105                         | 48×34                                | 45                          | 37×25                                |
| 1588 (**).                       | Irradiation à 13 <sup>j</sup> 7 <sup>h</sup> | 19 <sup>j</sup> 6 <sup>h</sup>                       | 830,1                         | 20,0  | 975                         | 67×40                                | 915                         | 78×34                                |
| 1587....                         | Témoin non traité                            | »  | 904,1                         | 22  | 132                         | 44×40                                | 45                          | 59×63                                |

(\*) Irradiation de la région ovarienne chez les fœtus traités; pas d'irradiation chez les témoins.

(\*\*) Gonades totalement détruites : classé ♀ d'après la forme des résidus nécrosés des gonades et l'absence totale d'ébauche des glandes de Cowper.

Cette étude montre donc que chez ces cinq fœtus femelles de Souris, il s'est produit, consécutivement à l'irradiation de la région ovarienne, un arrêt plus ou moins important de la régression des canaux de Wolff; de nouvelles

recherches vont être entreprises pour étudier le déterminisme de ce phénomène <sup>(1)</sup>; nos constatations expérimentales actuelles paraissent indiquer que la fragmentation et la disparition de la partie inférieure des canaux de Wolff (et vraisemblablement de tout le canal) des fœtus femelles normaux ne sont pas dues à la constitution des cellules Wolffiennes (c'est-à-dire à des facteurs intracellulaires), mais sont probablement provoquées par des facteurs extérieurs aux canaux de Wolff.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les méthodes permettant de modifier le développement du système vasculaire de l'embryon des Oiseaux.* Note de MM. ÉTIENNE WOLFF et FRANÇOIS STEPHAN, présentée par M. Maurice Caullery.

De nombreuses anomalies de l'aire vasculaire de l'embryon d'Oiseau ont été décrites par Dareste et d'autres auteurs; elles montrent la grande malléabilité de ce système sous l'influence de diverses conditions accidentelles.

Des interventions plus ou moins précises ont été pratiquées par Dareste <sup>(1)</sup> (différences de température d'incubation aux deux extrémités de l'œuf), par Ferret et Weber <sup>(2)</sup> (piqûres à travers la coquille), par Bremer <sup>(3)</sup> (lésions au thermocautère). Elles ont conduit ces auteurs à observer certaines déformations ou malformations de l'aire vasculaire. Mais aucune technique précise n'a encore permis d'obtenir à volonté ni de suivre les anomalies de la circulation embryonnaire. Nous avons employé deux techniques, dont l'une s'applique de préférence à l'aire vasculaire avant le début de la circulation, l'autre aux vaisseaux embryonnaires ou extra-embryonnaires déjà fonctionnels.

1. La technique de l'électrocoagulation permet d'effectuer des lésions localisées dans l'aire extra-embryonnaire avant le début de la circulation, ou dans une région non encore vascularisée de cette aire. La région lésée, qui peut être plus ou moins étendue, au gré de l'expérimentateur, est interdite à la circulation.

A titre d'exemple, nous avons pu empêcher la formation de l'une des deux artères omphalomésentériques. Cette perturbation comporte des conséquences

---

<sup>(1)</sup> Diverses interprétations de cette non-régression des canaux de Wolff ont été proposées à la suite de notre première observation; la suppression d'une influence ovarienne inhibitrice reste possible; mais il est également possible que la destruction des canaux de Müller par les rayons X ait supprimé une influence inhibitrice qu'exerceraient normalement ces canaux (en partie par l'action mécanique due à leur allongement et à celui de leurs enveloppes) sur les canaux de Wolff non stimulés; il est possible que, du fait de sa croissance, une des voies génitales (canaux de Wolff ou de Müller) exerce, au cours du développement normal, une influence provoquant la régression de la voie génitale hétérologue quand cette dernière n'est pas stimulée hormonalement.

<sup>(1)</sup> *Arch. Zool. exp.*, 3, 1876, p. 175-202.

<sup>(2)</sup> *Arch. Anat. micr.*, 7, 1904, p. 1-116.

<sup>(3)</sup> *Anat. Rec.*, (3), 37, 1928, p. 225-254; *Anat. Rec.*, 31, 1932, p. 275-284.



immédiates et des conséquences lointaines; elle retentit sur l'ensemble du système vasculaire extra-embryonnaire, qui reste aberrant, bien après que la lésion a été débordée, puis encerclée par le réseau vasculaire. L'artère omphalomésentérique restante colonise à elle seule l'ensemble de l'aire extra-embryonnaire, envoyant deux grosses ramifications vers le côté opposé. Il s'ensuit un déplacement de la veine vitelline descendante, qui vient se placer entre les deux branches hétéro-latérales de l'artère omphalomésentérique. (Elle se situe à droite, lorsque l'artère restante est à gauche.) Enfin l'intervention entraîne indirectement l'agénésie de la veine omphalomésentérique du côté opposé (\*).

2. Nous avons pratiqué des ligatures sur des vaisseaux déjà formés et fonctionnels. L'intervention consiste à placer un fil assez rigide (cheveu ou fil métallique fin) sous un vaisseau, à l'endroit où l'on veut interrompre la circulation. Une extrémité du fil, formant levier, est soulevée à l'aide d'une pince, ou sous l'action d'un léger contre-poids, de telle sorte que les parois du vaisseau sont appliquées l'une contre l'autre et la circulation interrompue. Le courant sanguin peut se rétablir, si l'on relâche la pression peu de temps après l'intervention. Le phénomène est irréversible si l'on a fortement comprimé le vaisseau et légèrement surchauffé les tissus à l'endroit de la constriction. Il en est de même lorsque la pression est maintenue quelques heures et que des suppléances vasculaires se sont définitivement établies.

Le procédé est applicable aussi bien aux vaisseaux des annexes qu'à ceux de l'embryon, aux veines qu'aux artères. Les plus gros troncs vasculaires peuvent être ligaturés sans dommage pour l'embryon, à condition que la circulation trouve d'autres voies libres. Ainsi nous avons arrêté la circulation au départ de l'une des deux artères omphalomésentériques, dans la veine vitelline descendante, dans l'une des veines omphalomésentériques, dans une des branches principales de l'artère ombilicale, et nous avons ligaturé un ou plusieurs arcs aortiques du côté droit de l'embryon.

Dans les annexes, des suppléances s'établissent immédiatement par la voie des capillaires. Ceux-ci forment d'abord un réseau complexe, où le flux sanguin est dirigé suivant plusieurs voies secondaires. Peu à peu, l'une de ces voies devient prépondérante et draine tout le sang qui vient des capillaires, s'il s'agit d'une veine, ou qui s'y rend, s'il s'agit d'une artère.

La ligature des arcs aortiques droits a pour conséquence des anomalies très caractéristiques, telles que la persistance d'arcs aortiques qui disparaissent chez l'embryon normal. La suppression du 4<sup>e</sup> arc aortique droit, qui fournit normalement la *crosse aortique définitive des Oiseaux*, est compensée par la persistance du 3<sup>e</sup> arc aortique droit, qui joue le rôle de crosse aortique. La ligature de tous les arcs aortiques droits, à l'exception du 6<sup>e</sup> arc (arc pulmo-

---

(\*) E. WOLFF et F. STEPHAN, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1018-1020.

naire) a entraîné dans certains cas la persistance et le développement *soit du 3<sup>e</sup>, soit du 4<sup>e</sup> arc aortique gauche*. Ainsi la crosse aortique passe du côté droit au côté gauche. Dans d'autres cas, tout le sang artériel était canalisé vers les carotides et vers les arcs pulmonaires. L'un de nous <sup>(5)</sup> étudie les modalités de ces suppléances et le sort des embryons atteints de telles anomalies.

Les premiers résultats obtenus à l'aide de ces techniques montrent que l'on peut intervenir avec précision dans la mécanique du développement du système circulatoire. La circulation extra-embryonnaire, qui se présente sous un aspect quasi schématique et constamment accessible à l'observation directe, permet d'étudier les conditions qui président à la différenciation des gros troncs vasculaires et à leur suppléance par des voies secondaires. Appliquées à la circulation embryonnaire, ces techniques apportent une contribution aux problèmes des transformations et de la rudimentation des troncs vasculaires à partir du schéma primitif.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Variation de la teneur en lipides choliniques du Doryphore, au cours de sa vie imaginale et en fonction de son alimentation*. Note (\*) de MM. GASTON DUCET et PIERRE GRISON, présentée par M. Émile Roubaud.

Parmi les constituants organiques qui ont une action physiologique remarquable sur la fécondité du Doryphore (*Leptinotarsa decemlineata* Say), les lécithines ont plus spécialement retenu notre attention <sup>(1)</sup>. En effet, l'étude de leur rôle n'a pas été entreprise aussi largement chez les Insectes que chez les Vertébrés <sup>(2)</sup>, alors que ces substances sont des constituants importants des organes végétaux en croissance <sup>(3)</sup>, et, de ce fait, peuvent être ingérées par les Insectes phytophages.

Les dosages ont été effectués après destruction des tissus par l'acide nitrique dilué et précipitation de la choline sous forme d'enneaiodure <sup>(4)</sup>.

L'étude des différentes fractions choliniques de l'Insecte montre que la choline lipidique est la plus importante. Nous considérons donc que les variations de la choline totale traduisent des variations des lipides choliniques (lécithines et sphingomyélines). Le tableau suivant donne les résultats de quelques dosages effectués sur des lots de 30 à 100 imagos de *L. decemlineata* de chaque sexe, prélevés à différentes périodes de leur évolution.

---

<sup>(5)</sup> F. STEPHAN, *C. R. Soc. Biol.*, séance de la Société de Biologie de Strasbourg du 18 décembre 1948.

(\*) Séance du 29 novembre 1948.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus* (sous presse).

<sup>(2)</sup> TERROINE, *Le métabolisme de base*, Paris, 1925.

<sup>(3)</sup> G. DUCET, Communication au VII<sup>e</sup> Cong. Soc. Chim. Biol.

<sup>(4)</sup> G. DUCET et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 28, 1946, p. 794-805.

Les résultats sont exprimés en milligrammes de choline totale par gramme de matière fraîche de l'organisme analysé, ainsi que par individu.

| Phase évolutive des Insectes.              | Femelles                   |            | Mâles                      |            |
|--|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
|  | Chol. p. 1 <sup>re</sup> . | par indiv. | Chol. p. 1 <sup>re</sup> . | par indiv. |
| Dès la mue imaginale.....                  | 0,875                      | 0,104      | 0,755                      | 0,069      |
| Quelques jours après la mue imaginale..... | 0,905                      | 0,101      | —                          | —          |
| Au début de la diapause.....               | 1,130                      | 0,155      | 1,250                      | 0,151      |
| A la fin de la diapause.....               | 0,432                      | 0,064      | 0,535                      | 0,064      |
| Vers la fin de la ponte.....               | 1,450                      | 0,249      | 1,220                      | 0,166      |

Ce tableau montre que, depuis leur éclosion jusqu'à la fin de leur vie active, les adultes de *Doryphore* des deux sexes présentent des fluctuations assez considérables de teneur en lipides choliniques. La teneur minimum est enregistrée à la fin de la diapause et la teneur maximum pendant la phase de reproduction, surtout chez la femelle où, pour un individu, elle peut être double des autres chiffres les plus élevés.

Il a paru intéressant de rapprocher ces chiffres non seulement des fonctions physiologiques essentielles qui caractérisent chacune des phases évolutives du *Doryphore* adulte, mais aussi de la teneur en lipides choliniques du feuillage de Pomme de terre dont se nourrit l'Insecte. En effet, la phase reproductrice a lieu surtout au printemps, saison pendant laquelle la plante nourricière est en pleine croissance <sup>(5)</sup>, tandis que la mue imaginale des individus de la première génération de l'année se situe au début de l'été. Or la teneur en choline totale par gramme de feuillage frais varie dans les proportions suivantes, selon la nature du prélèvement :

| Date.                | Variété.   | Feuilles jeunes<br>terminales. | Feuilles vieilles<br>de base. |
|----------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 25 juillet 1947..... | Bintje     | 0,368 <sup>mg</sup>            | 0,146 <sup>mg</sup>           |
| 26 juin 1947.....    | Ackersegen | 0,245                          | 0,156                         |

Nous avons nourri des *Doryphores* adultes, en période de ponte, avec des feuilles de la variété *Ackersegen* contenant 0<sup>mg</sup>,176 de choline par gramme, et *supplémentées* avec une émulsion aqueuse de lécithine dosant 3<sup>mg</sup>,66 de choline totale par centimètre cube. Après deux jours d'alimentation, 56 femelles ont consommé approximativement 16 grammes de feuillage frais, représentant environ 2<sup>mg</sup>,52 de lécithine et en outre 1<sup>mg</sup>,72 de lécithine de l'émulsion. Après cette alimentation, la teneur des Insectes en choline totale était de 1<sup>mg</sup>,720 pour 1 gramme (0,290 par individu) chez les femelles et 1,440 pour 1 gramme (0,176 par individu) chez les mâles. Ces chiffres, comparés avec ceux de la dernière ligne du tableau précédemment cité, qui correspondent

(5) P. GRISON, *Comptes rendus* 219, 1944, p. 295.



aux Insectes témoins, montrent un accroissement de la teneur en choline totale de l'animal, lorsque celui-ci est nourri avec un aliment naturellement riche, ou artificiellement enrichi, en lécithines.

En conclusion, la teneur en lipides choliniques du Doryphore adulte varie considérablement avec les phases évolutives de l'Insecte et avec la nature de son aliment. Elle croît notamment au cours de la phase de reproduction de l'animal et avec la richesse en lécithines du feuillage de Pomme de terre qui lui est offert.

ENTOMOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Une épizootie mortelle chez les chenilles de Fausses teignes des ruches, Achroea grisella Fabr. et Galleria mellonella L., due à Cœlogregarina ephestiæ Ghél.* Note de M. CONSTANTIN TOUMANOFF, présentée par M. Émile Roubaud.

Dans deux Notes précédentes, M. Ghelelovitch <sup>(1)</sup> a fait connaître une schizogregarine du tissu adipeux des chenilles d'*Ephestia kühniella* L., la teigne de la farine, qu'il a dénommée *Cœlogregarina ephestiæ* Ghél. Cet auteur a démontré qu'expérimentalement l'infection des chenilles de l'*E. kühniella* par ce parasite s'effectue par la voie buccale et il a observé la mise en liberté des sporozoïtes dans l'intestin de l'hôte, mais sans constater leur pénétration dans l'épithélium intestinal.

Les représentants de ce nouveau genre de Sporozoaires n'ont jusqu'ici jamais été signalés chez d'autres insectes.

Les deux espèces de la mite des Abeilles qui constituent, comme on le sait, un matériel de choix pour les recherches de microbiologie expérimentale, n'ont jamais été reconnues comme infectées par des Protozoaires.

Metelnikov <sup>(2)</sup>, qui a constaté chez *Galleria* et *Achroea* de nombreuses épizooties d'origine bactérienne, n'a jamais fait mention, pas plus que tous ceux qui ont étudié ces insectes, d'une infection provoquée par quelque protozoaire.

Lorsque M. Ghelelovitch étudia l'infection d'*Ephestia* par *Cœlogregarina*, il n'existait pas, à l'Institut Pasteur, d'élevage de *Galleria mellonella* L., ou d'*A. grisella* L. De tels élevages ont été entrepris, quelques mois plus tard, dans un local où demeurerait un reliquat de l'élevage d'*Ephestia* décimé par les schizogregarines.

En examinant les chenilles d'*A. grisella* de cet élevage, j'ai constaté que

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 685-687.

<sup>(2)</sup> *Arch. de Zool. Exp. et génér.*, 83, N et R n° 3, p. 155-168; *Infection microbienne et Immunité de la mite des Abeilles* (Monog. Inst. Pasteur).

beaucoup d'entre elles étaient malades ou mortes. Dans le même élevage se trouvaient aussi quelques cadavres de *Galleria mellonella*.

Dans le sang des *Achræa* malades, j'ai décelé des parasites que j'ai rapportés à *Cælogregarina ephestiae* Ghél. et d'innombrables sporocystes furent aussi observés dans le corps des *Galleria* mortes.

Les chenilles malades avaient, dans l'ensemble, l'aspect des chenilles d'*Ephestia* parasitées et le parasite rencontré dans le corps gras, à tous les stades de développement, correspondait exactement à la description de Ghelelovitch. Le corps gras était littéralement envahi par les grégarines et l'infection ne le cédait en rien, quant à l'intensité, à celle qui avait été observée chez l'*Ephestia*.

Dans la lumière des diverses parties de l'intestin, j'ai constaté la présence de sporocystes mûrs, parfois vidés de leur contenu et, très rarement, de jeunes schizontes. Parfois les sporocystes étaient profondément insérés entre les cellules de l'épithélium intestinal; pourtant le passage des sporozoïtes de l'intestin dans la cavité générale n'a pas été observé.

L'infection des mites d'Abeilles *per os* apparaît cependant possible, d'autant que les sporocystes mûrs ont été rencontrés dans les débris de cire et les cadavres des insectes morts. Mais une autre constatation m'a amené à suspecter une deuxième porte d'entrée à l'infection.

Dans les trois bocalaux où s'est déclarée l'épizootie à *Cælogregarina*, j'ai reconnu la présence de l'Hyménoptère *Dibrachys boucheanus* Ratz., Chalcidide parasite spécifique de la mite des Abeilles.

M. Ghelelovitch m'a fait connaître que cet insecte, ainsi qu'un autre Hyménoptère entomophage de plus grande taille, existait aussi dans ses élevages d'*Ephestia* parasités par *Cælogregarina*.

Dans mes deux autres élevages d'*Achræa* et de *Galleria* qui furent conservés dans un autre local, les *Dibrachys* faisaient défaut; or, toutes les chenilles furent reconnues en bonnes conditions et l'examen de sang de nombreux individus n'a pas permis d'y déceler la présence des grégarines. Enfin, la révision récente d'un élevage (le seul qui ne fut pas exterminé par la maladie) a permis de constater la disparition de l'infection, avec celle des *Dibrachys*.

L'épizootie à *Cælogregarina* qui s'est manifestée chez les mites des Abeilles m'apparaît donc subordonnée à la présence de ces hyménoptères.

Rappelons <sup>(3)</sup> que Metalnikov a établi expérimentalement la transmission de divers agents microbiens par ces chalcidiens chez *Galleria mellonella* et que Paillot envisageait, *a priori*, comme possible, le même mode de transport pour certains Protozoaires, notamment pour *Thelohania mesnili* <sup>(4)</sup>.

Quoi qu'il en soit, de nos observations ressort la constatation entièrement

---

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 729.

<sup>(4)</sup> *L'infection chez les Insectes*, 1933.

nouvelle chez les Chenilles des deux espèces de la mite des Abeilles, d'une épizootie à Protozoaire, la première reconnue chez ces insectes. Il s'agit vraisemblablement d'une adaptation, tout à fait exceptionnelle, d'un parasite normalement étranger à ces hôtes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets du benzopyrène et du méthylcholanthrène sur l'embryon du Cobaye*. Note de M<sup>me</sup> VERA DANTCHAKOFF, présentée par M. Maurice Caullery.

I. *Un contact direct* de ces substances avec l'embryon fut assuré en injectant une solution huileuse dans la cavité allantoïdienne, ou mieux encore dans l'embryon même. Au bout de quelques jours la gouttelette d'huile était fragmentée par les mouvements de l'embryon; occasionnellement, on la reconnaissait au travers de ses téguments encore transparents.

Toute dose au-dessus de 0<sup>mg</sup>,12 dans 0<sup>cm³</sup>,01 du solvant entraîne régulièrement la mort de l'embryon âgé de 15 à 20 jours. Étrangères à l'embryon, ces substances ne lui sont pas indifférentes; elles provoquent des effets multiples dans ses tissus : le foie et la rate de l'embryon, son système hématopoiétique particulièrement, sont altérés. J'ai réussi, avec des doses plus faibles, 0<sup>mg</sup>,06, à mener quelques sujets jusqu'à terme, mais les petits naissent moins vigoureux et demandent des soins particuliers pour se maintenir en vie. Il reste à voir, si, dans l'avenir, ceux-ci manifesteront des effets spéciaux de leur traitement.

II. Pour éliminer tout effet mécanique de l'intervention, j'ai essayé de faire parvenir ces substances à l'embryon à travers le placenta. Des injections à la mère durant sa grossesse (5<sup>ms</sup> tous les cinq jours) sont bien supportées par elle, alors que l'embryon réagit fortement; sa réaction est très semblable à celles que ces mêmes substances provoquent par contact direct. *Le placenta se montre, selon toute évidence, perméable aux substances cancérigènes.*

Les embryons atteints, soit par voie directe, soit au travers du placenta, manifestent des effets apparents dans leur métabolisme général, dont un, fort curieux, concerne les yeux. Des cornées devenues, denses et blanchâtres, voilent leur vue, jusqu'à les rendre aveugles, incapables de distinguer des obstacles, ni le bout de la table, qu'ils franchissent sans hésiter.

On transgresserait un raisonnement logique, si l'on voulait assimiler les effets de ces deux substances cancérigènes à ceux des facteurs cancérigènes naturels portés par une mère cancéreuse, réellement ou potentiellement. Cependant, il serait permis de se demander si *le mécanisme* qui, dans nos expériences, amène vers l'embryon les substances cancéreuses véhiculées par la mère, n'interviendrait pas dans des cas de cancer dits héréditaires : en d'autres termes, si les



produits d'un métabolisme altéré de la mère cancérigène, réellement ou potentiellement, n'entraîneraient pas, dans l'organisme futur, des effets analogues à ceux qui sont révélés par la mère, *en traversant le placenta*.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches expérimentales sur le rôle des « glandes ventrales » dans la mue et la métamorphose, chez Aeschna cyanea Müll. (Odonata).*

Note de M<sup>me</sup> DONNA DEROUX-STALLA, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons signalé dans un travail précédent <sup>(1)</sup> la présence, chez les larves d'Odonates, d'une paire de glandes situées latéralement dans la partie ventrale postérieure de la tête, au niveau des replis hypodermiques du postocciput. Ces formations glandulaires peuvent être assimilées aux « glandes ventrales » décrites par Pflugfelder chez *Dixippus morosus* <sup>(2)</sup> et chez d'autres hétérométaboles <sup>(3)</sup>. Cet auteur a étudié le cycle de sécrétion de ces formations et leur a attribué un rôle dans la physiologie de la mue et de la métamorphose.

Nous avons donc essayé de contrôler l'action de ces glandes, en procédant à des ablations électives sur des larves d'*Aeschna cyanea* à différents stades. Nous avons réalisé deux types d'expériences : 1° ablation des glandes ventrales chez des larves de l'avant-dernier stade larvaire ; 2° ablation des glandes ventrales chez des larves du dernier stade larvaire.

1° *Ablation des glandes ventrales chez des larves de l'avant-dernier stade larvaire.* — Les animaux furent opérés le lendemain ou le surlendemain de l'avant-dernière mue larvaire et élevés concurremment avec des témoins gardés dans des conditions identiques. La durée normale de ce stade est de 18 jours en moyenne (avec un maximum de 20 jours et un minimum de 16 jours). Pour tous les animaux ayant subi l'ablation des glandes ventrales, la mue a eu lieu avec un retard sensible : la période d'intermue ayant duré de 30 à 39 jours. L'exuviation a toujours été anormale, soit qu'elle ne se produisît que dans certaines parties du corps (quelques segments de l'abdomen par exemple), soit que l'exuvie présentât une épaisseur et une opacité inhabituelles. Il est intéressant de rappeler que Bounhiol a obtenu, chez *Bombyx mori*, des exuvies charnues et épaisses à la suite de greffes de *corpora allata* chez des larves ayant à subir la nymphose <sup>(4)</sup>.

2° *Ablation des glandes ventrales chez des larves du dernier stade larvaire.* — Les animaux furent opérés 5 jours après la dernière mue larvaire. Les témoins, élevés en même temps et gardés dans des conditions identiques, se métamor-

(1) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, 1943, p. 31-36.

(2) *Z. f. wissen Zool.*, 151, 1938, p. 149-191.

(3) *Biol. Zentr.*, 66, 1947, p. 211-235.

(4) *Bull. Biol. Supp.*, 24, 1938, p. 1-199.

phosèrent tous entre le 46<sup>e</sup> et le 54<sup>e</sup> jour après la dernière mue, ce qui correspond à une durée moyenne de 50 jours pour le dernier stade larvaire. Les larves ayant subi l'ablation des glandes ventrales furent sacrifiées entre le 58<sup>e</sup> et le 106<sup>e</sup> jour après la mue et fixées immédiatement. Elles ne présentèrent aucun des signes extérieurs précurseurs de la métamorphose.

Au moment de la mue imaginale, la morphologie externe subit des transformations très visibles au niveau : *a*, des yeux à facettes, *b*, des ébauches alaires et *c*, du labium.

*a. Transformations au niveau des yeux à facettes.* — Quelques jours après la dernière mue larvaire, la pigmentation sombre de l'œil commence à s'étendre vers l'angle postérieur du bord de l'œil larvaire. L'extension se fait lentement, mais de façon continue, si bien qu'au début de la métamorphose, les yeux à facettes s'accroissent considérablement en avant jusqu'au-dessous du vertex et en arrière jusqu'à l'arête occipitale, en présentant une ligne de contact médian.

*b. Transformations au niveau des ébauches alaires.* — Elles se gonflent peu à peu et abandonnent leur position appliquée sur l'abdomen, pour se placer verticalement par rapport à la surface du corps et parallèlement l'une à l'autre.

*c. Transformations au niveau du labium.* — Des phénomènes de destruction apparaissent à l'intérieur du masque; le muscle adducteur du lobe latéral se rétracte en s'opacifiant et en s'amincissant.

Chez les animaux opérés, les yeux conservent leur aspect et leur taille larvaires, les étuis alaires restent appliqués l'un sur l'autre et ne présentent aucun signe de gonflement. Dans le labium, on peut voir le muscle adducteur du lobe latéral qui garde son volume larvaire.

Ces observations furent complétées par des examens histologiques de la région céphalique des animaux opérés : aucun signe d'exuviation n'est visible au niveau de l'hypoderme et des trachées.

On peut donc conclure que les formations considérées jouent un rôle prépondérant dans les phénomènes de mue et de métamorphose, la mue larvaire ou imaginale ne pouvant s'effectuer normalement en leur absence, mais l'action sur la dernière mue larvaire et sur la mue imaginale se manifestant d'une manière différente : exuviation anormale ou incomplète dans le premier cas, suppression complète de la métamorphose dans le second.

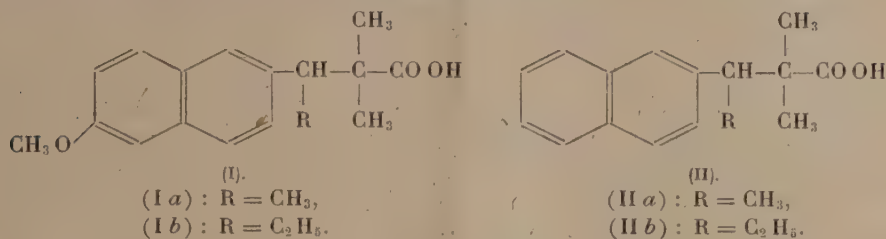
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oestrogènes artificiels : acides  $\beta$ -naphtylpropioniques substitués.* Note de MM. ALAIN HOREAU, JEAN JACQUES et SYLVESTRE JULIA, présentée par M. Robert Courrier.

La suppression d'un hydroxyle phénolique entraîne, pour la plupart des substances fortement oestrogènes, une diminution considérable de l'activité physiologique. C'est ainsi que l'acide 7-désoxybisdéhydrodoisynolique est

environ cinquante fois moins actif que l'acide bisdéhdrodoisynolique (<sup>1</sup>). Il en est de même dans la série de l'équilénine, la *d-l*-désoxyéquiléénine est inactive à 500γ (<sup>2</sup>).

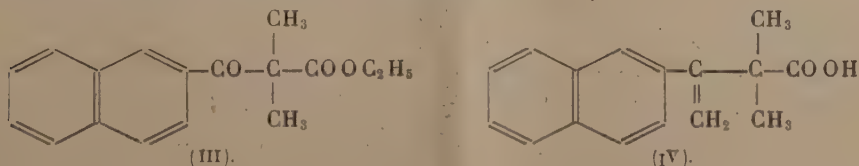
Il nous a paru intéressant de poursuivre cette comparaison dans la série des acides allénoliques (acides amphihydroxynaphtylpropioniques substitués du type I), dont deux représentants, les acides  $\alpha\alpha\beta$  triméthyl (Ia) et  $\alpha\alpha$  diméthyl  $\beta$  éthyl (Ib) substitués sont des œstrogènes d'une grande puissance (<sup>3</sup>).

La présente Note porte sur la préparation des acides *désoxy*-allénoliques correspondants (IIa et IIb). Ces corps sont encore très fortement actifs : dans ce cas, la suppression de l'hydroxyle phénolique atténue de façon moins sensible l'activité œstrogène. Les acides IIa et IIb sont environ dix fois moins actifs que leurs homologues méthoxylés.



Ces acides nouveaux ont été préparés par les méthodes précédemment utilisées (<sup>4</sup>).

Le  $\beta$ -cyanonaphtalène, soumis à la réaction de Blaise en présence de zinc et de bromoisobutyrate d'éthyle, fournit le  $\beta$ -naphtoyldiméthylacétate d'éthyle III (E<sub>14</sub>, 204°; Tr. C 75,4; H 6,9; Calc. C 75,5; H 6,7 pour C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>). Cet ester  $\beta$ -cétonique, par action d'une molécule d'iodure de méthyl-magnésium, donne un carbinol qui est directement déshydraté en ester éthylénique qu'on saponifie par la soude dans le méthylglycol. L'acide éthylénique IV (F 90°; Tr. C 79,4; H 6,5; Calc. C 80,0; H 6,7 pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) est hydrogéné à l'état de sel de sodium en présence de nickel Raney pour donner II<sub>a</sub> : F 101-102° (Tr. C 78,9; H 7,6; Calc. C 79,3; H 7,5 pour C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>).



(<sup>1</sup>) ANNER et MIESCHER, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1946, p. 592.

(<sup>2</sup>) BACHMANN et WILDS, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2084.

(<sup>3</sup>) COURRIER, HOREAU et JACQUES, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1401.

(<sup>4</sup>) HOREAU et JACQUES, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 862 et JACQUES et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1948, p. 711.



La même suite de réactions, mais en utilisant le bromure d'éthyl-magnésium fournit, à partir de III, un ester éthylénique (V) qu'on hydrogène en présence de noir de platine. L'ester saturé, donne par saponification, l'acide IIb qui, recristallisé dans le méthanol aqueux, fond à 134-135°. (Tr. C 79,15; H 7,85; Calc. C 79,65; H 7,85 pour  $C_{17}H_{20}O_2$ ). L'acide éthylénique obtenu à partir de l'ester éthylique correspondant (V), fond à 97-98° (Tr. C 80,2; H 6,95; Calc. C 80,3; H 7,1 pour  $C_{17}H_{18}O_2$ ). Celui-ci peut être également préparé à partir du propionyl-2 naphthalène par réaction de Réformatzky avec le bromoisobutyrate d'éthyle. La réaction est plus facile avec le zinc qu'avec le magnésium; les rendements sont cependant notablement plus faibles que dans la série méthoxylée précédemment décrite.

Les essais biologiques détaillés de ces substances et de quelques autres feront ultérieurement l'objet d'un mémoire d'ensemble.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Réalisation d'une carence nicotinique chez le Colibacille*. Note de M. YVES RAOUL et M<sup>lle</sup> CHRISTIANE MARNAY, présentée par M. Maurice Javillier.

Krehl, Teply et Elvehjem <sup>(1)</sup> ont montré en 1945 que l'acide nicotinique peut, à dose environ quarante fois plus faible, remplacer le tryptophane chez le Rat soumis à un régime partiellement déficient en cet amino-acide. La même substitution a été reconnue possible chez de nombreux organismes et les travaux de Bealde, Mitchell et Nyc <sup>(2)</sup> sur *Neurospora* ont permis de préciser qu'il s'agit d'une synthèse de l'acide nicotinique à partir du tryptophane. La cynurénine et l'acide 3-hydroxy anthranilique sont des intermédiaires au cours de cette transformation.

Fildes <sup>(3)</sup> ayant montré que l'acide 2-(3-indolyl) acrylique inhibe la synthèse du tryptophane chez le Colibacille, nous nous sommes demandé si, dans ces conditions, l'acide nicotinique ne ferait pas défaut. L'expérience rapportée ici a donc consisté à compenser l'action bactériostatique de l'acide 2-(3-indolyl) acrylique avec l'acide ou l'amide nicotiniques et avec le tryptophane à titre de comparaison.

*Technique et résultats*. — Le Colibacille (souche Monod de l'Institut Pasteur) est cultivé sur milieu de Lwoff et Querido <sup>(4)</sup> dans des fioles ou des tubes à cuve de lecture photométrique <sup>(5)</sup> permettant de suivre, sans transvasement,

---

<sup>(1)</sup> *Science*, 101, 1945, p. 283.

<sup>(2)</sup> *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 33, 1947, p. 155 et 34, 1948, p. 1.

<sup>(3)</sup> *Brit. Journ. Exp. Path.*, 22, 1941, p. 293.

<sup>(4)</sup> *C. R. Soc. Biol.*, 129, 1938, p. 1039.

<sup>(5)</sup> *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 183.

l'opacité des cultures à l'aide de l'électrophotomètre de P. Meunier. Les différentes additions aux milieux de culture ainsi que les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant :

*Culture du Colibacille en présence de l'acide 2-(3-indolyl) acrylique (A. I. Ac.), du d.l-tryptophane (d, lT), de l'acide nicotinique (Ac. N) et de l'amide nicotinique (Am. N).*

| A. I. Ac.       | d, l. T.             | Ac. N.            | Am. N.            | Intensité <sup>(1)</sup> de la culture après |                   |                   |                   |
|-----------------|----------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
|                 |                      |                   |                   | 15 <sup>b</sup> .                            | 20 <sup>b</sup> . | 25 <sup>b</sup> . | 40 <sup>b</sup> . |
| o               | o                    | o                 | o                 | ++   | ++++              | +++++             | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | o                    | o                 | o                 | o  | o                 | tr                | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | 5 M <sup>-4</sup>    | —                 | —                 | o  | tr                | +                 | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | M <sup>-3</sup>      | —                 | —                 | o  | tr                | ++                | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | 1, 5 M <sup>-3</sup> | —                 | —                 | +  | ++++              | +++++             | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | o                    | 2 M <sup>-5</sup> | —                 | o  | tr                | +                 | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | —                    | M <sup>-4</sup>   | —                 | tr   | +                 | +++++             | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | —                    | 2 M <sup>-4</sup> | —                 | +  | ++++              | +++++             | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | —                    | 3 M <sup>-4</sup> | —                 | +  | ++++              | +++++             | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | —                    | M <sup>-3</sup>   | —                 | o  | tr                | +                 | +++++             |
| M <sup>-4</sup> | —                    | 2 M <sup>-3</sup> | —                 | o  | tr                | +                 | ++++              |
| M <sup>-4</sup> | —                    | 3 M <sup>-3</sup> | —                 | o  | +                 | ++                | ++++              |
| M <sup>-4</sup> | —                    | o                 | 3 M <sup>-4</sup> | o  | tr                | ++                | —                 |
| M <sup>-4</sup> | —                    | —                 | 3 M <sup>-3</sup> | o  | o                 | +                 | —                 |
| M <sup>-4</sup> | —                    | —                 | 3 M <sup>-2</sup> | tr   | +                 | +++               | —                 |

<sup>(1)</sup> L'opacité des cultures est mesurée avec l'électrophotomètre de P. Meunier, sous 10<sup>mm</sup> d'épaisseur et notée pour les différentes valeurs de densités optiques comme il suit :

|                     |    |                     |     |                     |       |
|---------------------|----|---------------------|-----|---------------------|-------|
| de 0 à 0,05.....    | tr | de 0,15 à 0,25..... | ++  | de 0,35 à 0,45..... | ++++  |
| de 0,05 à 0,15..... | +  | de 0,25 à 0,35..... | +++ | de 0,45 à 0,55..... | +++++ |

*Discussion.* — L'examen du tableau précédent montre que l'acide nicotinique, à concentration environ dix fois moins élevée que le tryptophane, rétablit la multiplication presque normale du Colibacille arrêtée par l'acide 2-(3-indolyl) acrylique. L'amide nicotinique est moins efficace dans ce cas.

Ellinger et Abd el Kader <sup>(6)</sup> ont montré que l'addition de tryptophane n'augmente pas la formation d'amide nicotinique par le Colibacille, contrairement à l'addition d'ornithine par exemple qui multiplie par 4 la production de vitamine PP. Il n'est donc pas possible de démontrer, dans les conditions expérimentales de ces auteurs, que le Colibacille peut faire la synthèse de l'acide nicotinique à partir du tryptophane. L'expérience rapportée ici apporte au contraire une vérification de cette hypothèse. Rapprochée des travaux des auteurs britanniques, elle permet d'affirmer que le Colibacille produit normalement une quantité de tryptophane largement suffisante pour la transforma-

<sup>(6)</sup> *Biochem. Jour.*, 42, 1948, n° 1, ix.



tion ultérieure en acide nicotinique et que l'acide 2-(3-indolyl) acrylique réduit presque uniquement la marge excédentaire de l'acide aminé normalement employée pour la synthèse de la vitamine PP.

En *conclusion*, l'acide nicotinique permet de neutraliser plus efficacement que le tryptophane, l'action bactériostatique de l'acide 2-(3-indolyl) acrylique chez le Colibacille.

A 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17<sup>h</sup> 5<sup>m</sup>.

L. B.

### ERRATA.

(Comptes rendus du 6 septembre 1948.)

Note présentée le même jour, de MM. *Joseph Janin* et *Charles Eyraud*, Recherches spectroscopiques sur l'arc électrique de très faible intensité :

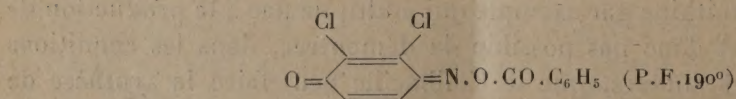
Page 524, ligne 20, *au lieu de* 1200° K. dans la tache cathodique, *lire* 1200° K. dans la tache anodique.

(Comptes rendus du 3 novembre 1948.)

Note présentée le 18 octobre 1948, de M<sup>me</sup> *Pauline Ramart-Lucas* et M. *Modeste Martynoff*, Sur la nature de l'isomérisie des nitrosophénols, des quinone-oximes et de leurs dérivés acylés, d'après les spectres d'absorption :

Page 907, première ligne, *au lieu de* est erphénolique, *lire* ester phénolique.

Même page, dans le tableau, *au lieu de* P. F. 190°, *lire*





## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1948

(suite et fin).

*Revue canadienne de biologie*. Vol. VI. N° 3. *Contribution à l'étude des formations végétales et des sols humifères correspondants des massifs du Benna et du Fouta-Djallon (Guinée française)*, par CHARLES KILLIAN et R. SCHNELL. Montréal, Organe officiel des Sociétés de biologie de Montréal et de Québec, 1947; 1 vol. 25<sup>cm</sup>, 5.

Id. — Vol. VII. N° 3. *Relations mutuelles entre le Tubercinia Schizocaulon (Ces.) maire et son hôte. Odontites lutea Rehb.*, par CHARLES KILLIAN. Montréal, Organe officiel des Sociétés de biologie de Montréal et de Québec, 1948; 1 vol. 25<sup>cm</sup>, 5.

Collection de travaux de l'Académie internationale d'Histoire des Sciences. N° 1. *Proclus de Lycie. Les commentaires sur le premier livre des éléments d'Euclide*, traduits du grec en français, avec une introduction et des notes, par PAUL VER ECKE. Bruges, Desclée de Brouwer et C<sup>ie</sup>, 1948; 1 vol. 28<sup>cm</sup>.

*Effect of glucose, Peptone, and Salts on Streptomycin Activity*, by SAMUEL R. GREEN, and SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1948; 67, p. 281-285; 1 fasc. 25<sup>cm</sup>.

*Effect of Organic Acids on Streptomycin Activity*, by SAMUEL R. GREEN, WARREN, P. IVERSON, SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1948, 67, p. 285-288; 1 fasc. 25<sup>cm</sup>.

*Strain specificity and production of antibiotic substances. VIII. Production of a grisein-like antibiotic by a strain of streptomyces griseus*, by WARFIELD GARSON, SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. XXXIV, n° 6, 1948; 1 fasc. 25<sup>cm</sup>.

*Production of citric acid in Submerged Culture*, by EDWARD O. KAROW, SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Industrial and engineering chemistry*. Vol. XXXIX, 1947; 1 fasc. 28<sup>cm</sup>, 5.

*Use of Streptomycin-dependent Strains of bacteria for demonstrating the Ability of microorganisms to Produce Streptomycin*, by WARREN P. IVERSON, SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Science*, 1948; Vol. CVIII, n° 2806; 1 fasc. 25<sup>cm</sup>.

*Journal of Bacteriology*. Vol. LIV, 1947: *An Actinophage for Streptomyces griseus*, by H. CHRISTINE REILLY, DALE A. HARRIS, SELMAN A. WAKSMAN. — Vol. LV, 1948: *Grisein, an antibiotic produced by certain Strains of Streptomyces griseus*, by DONALD M. REYNOLDS, SELMAN A. WAKSMAN; — Vol. LVI, 1948: *Streptomyces griseus (Krainsky) Waksman and Henrici*, by SELMAN A. WAKSMAN, H. CHRISTINE REILLY, DALE A. HARRIS; — Vol. LV, n° 3, 1948: *The production of Streptomycin by Streptomyces bikiniensis*, by DONALD B. JOHNSTONE, SELMAN A. WAKSMAN; 4 fasc. 25<sup>cm</sup>.



*Production of antibiotic substances by Fusaria*, by DIEGO A. TEXERA. Extrait de *Phytopathology*, 1948. Vol. XXXVIII, n° 1; 1 fasc. 26<sup>cm</sup>.

*A Rapid Method for Demonstrating the Identity of Streptomycin-Producing Strains of Streptomyces griseus*, by SELMAN A. WAKSMAN, H. CHRISTINE REILLY, DALE A. HARRIS. Extrait de *Proceedings of the Society for experimental Biology and Medicine*, 1947, 66, p. 617-619; 1 fasc. 26<sup>cm</sup>.

Journal de Monaco. *Numéro spécial relatant les cérémonies commémoratives du Centenaire de la naissance de S. A. S. le Prince Albert I<sup>er</sup>*. Monaco, Imprimerie nationale, 1948; 1 fasc. 28<sup>cm</sup>.

*Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale. Troisième rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de Chimie*. Paris, Librairie Istra, 1948; 1 vol. 25<sup>cm</sup>, 5.

*Catalogue des types de Poissons du Muséum national d'histoire naturelle. IV<sup>e</sup> Partie. Ostariophysaires (Cypriniformes)*, par LÉON BERTIN et ROLANDE ESTÈVE. Paris, 1947; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

